*Центральный Научно-Исследовательский Институт
Промышленных Сооружений (ЦНИПС)*

НАУЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

*Выпуск*
23

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕНОКАРБОНАТА

МОСКВА — 1955

*Брошюра посвящена исследованию пенокарбоната; рассмотрены физико-химические процессы карбонизации изделий с молотой негашеной известью, процессы пенообразования и свойства строительных пен, влияние на гидратацию негашеной извести различных добавок. Приведена технологическая схема производства высококачественного пенокарбоната (объемный вес 1 000 кг/м³, предел прочности при сжатии до 35 кг/см²).*

*Брошюра рассчитана на инженеров-технологов промышленности строительных материалов и научных работников.*

## ВВЕДЕНИЕ

В современном индустриальном строительстве ощущается огромная потребность в легких строительных материалах.

Одним из таких материалов и является карбонизированный пеносиликат, или сокращенно — пенокарбонат[1], опытное производство которого освоено на Московском мелосовелитовом заводе.

Пенокарбонат представляет собой искусственный ячеистый камень, получаемый из извести и песка. Для получения ячеистой массы применяется пенообразователь ГК. Пеносиликатная масса формуется в виде блоков или плит и после 8—10-часовой выдержки подвергается обработке углекислым газом, вызывающим ускоренное твердение ячеистой массы.

Искусственная карбонизация известковых растворов была впервые осуществлена А. А. Байковым [1], предложившим способ производства карбонизированного известково-песчаного кирпича из гидравлической извести.

Изучая кинетику карбонизации извести, проф. Н. Н. Петин и М. И. Хигерович [2] пришли к выводам, что: 1) углекислота взаимодействует с известью энергичнее лишь при определенной влажности изделий, так как, вообще говоря, влажность изделий препятствует диффузии углекислого газа и замедляет процесс карбонизации; 2) быстрое начальное поглощение углекислоты заменяется затем замедленной реакцией с постоянной скоростью и 3) для ускорения процесса карбонизации необходима некоторая подсушка изделий.

Эти выводы согласуются с работами В. Р. Шулятенко, показавшим, что реакция возможна между гидратами

[1] Предложен и разработан автором в ЦНИПС в 1951—1952 гг.

2 Зак. 1037

этих окислов, а безводная CaO не реагирует с сухой $CO_2$ даже при температуре 360°.

Работы Н. Н. Михайлова, И. Н. Завьялова и З. Л. Борисовой подтвердили, что при избытке воды происходит торможение реакции вплоть до ее прекращения. Н. Н. Михайлов указывает, что продукты твердения в процессе карбонизации могут образоваться только при определенной влажности, причем эти продукты твердения относятся к типу коллоидов с кристаллизацией в виде карбоната субмикроскопической величины.

Необходимо отметить, что еще Д. И. Менделеев [3] указывал на студенистую форму карбоната кальция, получаемого в начальной стадии карбонизации.

Химический состав этого продукта не вполне ясен. По литературным данным, существует разное мнение о его природе. Так, например, Фукс [4], Косман [5] полагают, что продукт карбонизации представляет собой гидрооксикарбонат $3CaCO_3 \cdot 2Ca(OH)_2$, другие же считают, что получается пентогидрат $CaCO_3 \cdot 5H_{2}0$.

Изучая процесс карбонизации известкового раствора, И. Н. Завьялов [6] и др. предложили теорию, согласно которой карбонизация известковых растворов носит периодический («ритмический») характер.

Для получения известковых изделий метод карбонизации был перенесен в производственные условия К. С. Зацепиным и З. Л. Борисовой. Ими было доказано, что процесс карбонизации извести, как следствие адсорбционных явлений, происходит в жидкой фазе, а характер процесса и его интенсивность определяются парциальным давлением газа, концентрацией гидрата окиси кальция в водном растворе и температурой. Процесс нормальной карбонизации они считали возможным при концентрациях углекислого газа не менее 25—30%. При более низких концентрациях образуется поверхностная пленка, замедляющая интенсивность процесса. Это не подтверждается нашими исследованиями, показавшими, что процесс карбонизации в пористых массах не зависит от концентрации в газовоздушной смеси углекислого газа, а является функцией времени процесса карбонизации. Кроме того, объяснением Зацепина и Борисовой нельзя обосновать причину отсутствия карбонизации в известковом тесте.

Ответ на эти вопросы дает теория, предложенная



Г. Н. Сиверцевым, показавшим, что в процессе сорбции воды на поверхности частичек негашеной извести происходит реакция гидратации с освобождением ионов водорода. Последние ионизируют растворившийся газ, который, сорбируясь, в свою очередь дает начало химической реакции карбонизации. Образовавшиеся в ионогенных центрах частицы карбоната освобождают воду и тем самым восстанавливают процесс гидратации и карбонизации.

На сухой поверхности извести и газа не имеется ионогенных центров и поэтому не происходит сорбции, а следовательно, карбонизации. При избытке влаги процесс сорбции водных диполей сильно увеличивается и образующиеся диффузные ионные оболочки препятствуют сорбции газа.

При изучении процесса карбонизации пеносиликатных масс было установлено, что пеносиликатная масса представляет собой пористое тело, обладающее сложной системой пор как замкнутых, так и открытых, среди которых могут быть макропоры и микропоры. Микропоры являются основным сорбентом углекислого газа и обусловливают адсорбционную емкость пеносиликатной массы.

Для объяснения процесса карбонизации разработана гипотеза, рассматривающая процесс карбонизации не только как химическую реакцию соединения углекислого газа с гидратом окиси кальция, но и как каталитический процесс, ускоряющий и углубляющий гидратацию зерен окиси кальция. Гель гидрата окиси кальция можно рассматривать как двухфазную систему, где дисперсная фаза системы состоит из коротких волокон или нитей (типа «войлок»). Нити волокон кристалличны, что соответствует твердо-жидкой структуре геля. Волокнистые кристаллы сильно гидратированы, они содержат дисперсионную среду и дисперсно-гелеобразующее вещество. При карбонизации углекислый газ устремляется вглубь геля, превращая его в плотную кристаллическую оболочку карбоната кальция. В процессе взаимодействия углекислого газа с гидратом окиси кальция выделяется большое количество тепла и воды. Тепло ускоряет процесс гидратации окиси кальция. Процесс гидратации и карбонизации продолжается до тех пор, пока вся окись кальция не будет превращена в гидрат окиси кальция, а затем в карбонат кальция.

# 1. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ПЕНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

Выбор пенообразователя в известной мере обусловливает технологию производства пенокарбоната, так как различные свойства пены по-разному влияют на структуру образования и твердения пеносиликатной массы.

Основные свойства строительных пен определяются двумя параметрами: 1) кратностью пены[1] и 2) ее устойчивостью[2].

Кроме этих свойств, важны и другие свойства пены: структурная вязкость, несущая способность и ее пластифицирующие и гидрофобизирующие свойства.

Пена — это ячеисто-пленочная система, отдельные пузырьки воздуха в которой разделены и связаны пленками пенообразователя в общий каркас. В процессе образования пены можно наблюдать три периода. В первый период воздушные пузырьки отделены друг от друга толстыми пленками жидкости и могут свободно перемещаться. Это — более или менее вязкие, но текучие системы. В этот период пена обладает сходством с обычной концентрированной эмульсией. Со временем пузырьки теряют свободу перемещения, превращаясь в полиэдрические ячейки, разграниченные тонкими, несколько изогнутыми пленками жидкости; наблюдается количественное преобладание дисперсной фазы над дисперсионной средой

[1] За кратность пены принимается величина, выражающая отношение первоначального объема пены к объему затраченного раствора пенообразователя. Кривая таких величин, полученных при одной температуре разных концентраций раствора, называется изотермой кратности.

[2] Устойчивостью пены названа величина, измеряемая временем распада пены по высоте в *см/мин*.



с образованием у системы структуры. Во второй период пена похожа на желатинизированную эмульсию. Устойчивость пены в этот момент является не агрегативной, а определяется механической прочностью остова, образованного из пленок той жидкости, которая является дисперсионной средой. Третий период коалесценции соответствует превращению пены в две объемные фазы с минимальной поверхностью раздела.

Из работ Плато [7], Д. Л. Талмуда [8], П. А. Ребиндера [9], О. Барча [10] и др. следует, что основным условием образования пены является образование неоднородных по составу пограничных слоев. Химически чистые жидкости практически не образуют пены. Если в них растворены другие вещества в молекулярном или в коллоидном состоянии, то раствор может вспениваться, когда концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше, чем концентрация в объеме раствора, т. е. при образовании адсорбционного слоя.

Термодинамическая теория адсорбции разработана Ж. В. Гиббсом [11]. Адсорбция может быть положительной или отрицательной, в зависимости от того, происходит ли увеличение или уменьшение концентрации вещества в поверхностном слое. Термодинамическая связь между адсорбцией — изменением концентрации раствора вблизи поверхности и поверхностной активностью, т. е. способностью растворенного вещества уменьшать свободную поверхностную энергию, — выражается формулой

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

где $\Gamma$ — адсорбция;
$R$ — газовая постоянная ($8{,}315 \cdot 10^7$ $CGS$);
$T$ — абсолютная температура;
$C$ — концентрация.

Это уравнение определяет состояние равновесия системы, которое устанавливается через определенное время.

Когда на поверхности раствора происходит самопроизвольное концентрирование растворенного вещества, то свободная энергия системы уменьшается за счет избыточного запаса энергии поверхностного слоя, называемого поверхностной энергией $\sigma$.

И. Ленгмюр [12], В. Д. Гаркинс [13], Н. К. Адам [14], В. Гарди [15] и др. пришли к выводу, что поверхностно-активными могут быть вещества, содержащие полярные группы молекулы, а вся остальная, неполярная часть молекулы (углеводная цепь) имеет достаточную длину, т. е. для образования адсорбционного слоя на границе жидкость — жидкость или жидкость — газ необходимо, чтобы одни из групп молекул были химически активными к одной фазе, а другие группы — к другой. Например, группы ОН или СООН будут притягиваться к водной среде, а углеводородные — к неполярной среде.

В системе жидкость — газ углеводородные группы выталкиваются из воды. Энергия выталкивания и определяет работу $A$ адсорбции, причем между работой $A$ и отношением адсорбции к концентрации поверхностно-активного вещества $\frac{\Gamma}{C}$ существует зависимость, вытекающая из уравнения Больцмана и выражающаяся формулой

$$\frac{\Gamma}{C} = e^{\frac{A}{RT}}.$$

Это значит, что в гомологическом ряду адсорбируемость растет в геометрической прогрессии, когда энергия адсорбции с увеличением длины углеводородной цепи вырастает в арифметической прогрессии. Такая зависимость дает теоретическое обоснование правилу Траубе [16], который показал, что в гомологическом ряду жирных кислот поверхностная активность быстро возрастает с удлинением цепи, а именно в 3,2 раза на каждую прибавляющуюся $CH_2$-группу.

Б. В. Шишковский [17], измеряя поверхностное натяжение водных растворов различных жирных кислот (в зависимости от их концентрации), пришел к выводу, что количество адсорбируемого на 1 $см^2$ поверхности вещества зависит от концентрации и что предельное число молекул на поверхности 1 $см^2$ для всех жирных кислот одинаково; следовательно, молекулы занимают одну и ту же площадь ($31 \cdot 10^{-16} см^2$), но длина молекул пропорциональна длине углеводородных цепей.

Много внимания было уделено П. А. Ребиндером [18, 19] изучению свойств и строения поверхностных слоев в



растворах. Мерой способности вещества понижать свободную поверхность энергии является величина $\frac{d\sigma}{dC}$. Эта величина, по предложению П. А. Ребиндера, обозначается $C$ и называется поверхностной активностью.

А. Эйнштейн [20], Н. К. Адам [21] и В. Д. Гаркинс [22] показали, что полная поверхностная энергия чистых жидкостей при изменении температуры не меняется вдалеке от критической точки.

По П. А. Ребиндеру [23], температурный коэффициент $\left(-\frac{d\sigma}{dT}\right)$ остается практически постоянным при изменении температуры раствора инактивных веществ. Вещества поверхностно-активные дают характерную изогнутую кривую изменения $\sigma$ в зависимости от температуры. В связи с этим П. А. Ребиндер обращает внимание на то, что при изучении поверхностно-активных веществ и их адсорбции в растворах необходимо измерять всю кривую $\sigma = f(C)$: от концентрации, равной нулю, до концентрации, дающей полное насыщение адсорбционного слоя. По кривой $\sigma = f(C)$ легко определить концентрацию насыщенного адсорбционного слоя с помощью уравнения Гиббса для слабых растворов и графическим приемом, предложенным П. А. Ребиндером.

Понижение поверхностного натяжения воды капиллярно-активными веществами оказывает влияние на получение пены, так как чем поверхностное натяжение жидкости ниже, тем меньше работа, затрачиваемая на увеличение раздела жидкость — газ.

Кроме поверхностного натяжения жидкости, большое значение в образовании пены имеет вязкость раствора пенообразователя. Существует оптимум вязкости пенообразователя, который соответствует такому состоянию жидкости, когда она достаточно вязка, чтобы противодействовать коалесценции, но недостаточно вязка, чтобы препятствовать образованию пены.

Пленка пузырька воздуха, становясь все тоньше, встречает адсорбционное противодействие, проявляемое в виде кинетического фактора устойчивости (эффект Гиббса — Марангони [23]), обусловленного образованием местных изменений поверхностного натяжения жидкости в разных частях пленки или в виде повышенных механических свойств пленок.

В жидкостях, обладающих адсорбционным слоем, фактором устойчивости пленки является эффект Гиббса — Марангони.

Вследствие разности поверхностного натяжения, возникающей при вытекании жидкости из средней части пленки в ее края, образуются двухмерные давления, направленные так, что они противодействуют установлению устойчивости пленки.

Пленки веществ, обладающие истинной и коллоидной растворимостью (мыльные пленки), довольно медленно, но непрерывно становятся тоньше. В этих пленках наряду с кинетической устойчивостью (эффект Гиббса — Марангони) существует и более постоянная устойчивость, определяемая повышенными механическими свойствами пленок. Наиболее сильным фактором устойчивости является способность образования структур в объеме раствора пленок, которая, препятствуя стеканию жидкости, увеличивает продолжительность «жизни» пены.

В 1936 г. П. А. Ребиндер, исследуя причины, препятствующие разрушению пленок пузырьков воздуха в пене, указал как на одну из основных причин на механические свойства самих пленок.

Л. М. Розенфельд и Е. М. Савицкая [24], изучая структурно-механические свойства пен клее-канифольных и сапониновых, установили, что в пенах существует истинно упругая (гукова) область деформаций. Пены по их свойствам можно разделить на три типа: а) пена как упруго-пластично-вязкое тело с постоянным переходом упругих деформаций к вязкому течению, б) пена как упруго-пластично-вязкое тело с ярко выраженным пределом текучести, носящим характер разрыва структуры, и в) пена, характеризующаяся хрупким разрывом, наступающим после достижения предела упругости. При недостаточно высоких структурно-механических свойствах (структурной вязкости и прочности) пленок пены неустойчивы.

Повышенная устойчивость пен (а также несущая способность пленок пены), пригодных для производства строительных материалов, создается посредством придания им указанных структурно-механических свойств.



## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ ГК

Для приготовления пенообразователя ГК производят гидролиз боенской крови, для чего свежую боенскую кровь заливают в котел и добавляют к ней 2% (от количества залитой крови) едкого натра; раствор крови и едкого натра нагревают в течение 2 час. при температуре 85—90°. По окончании гидролиза раствор нейтрализуют. Для нейтрализации можно использовать хлористый аммоний, соляную кислоту, серную кислоту или углекислый аммоний. Количество реактивов, необходимых для осуществления нейтрализации, определяют по формуле

$$A = \frac{BX}{C},$$

где $A$ — количество реактива, взятого для нейтрализации в *кг;*

$B$ — молекулярный вес реактива;

$C$ — молекулярный вес едкого натра;

$X$ — количество едкого натра, взятого для гидролиза крови.

Из приготовленного раствора гидролизованной боенской крови получают пенообразователь путем смешивания его с 15%-ным раствором сернокислого железа из расчета на 100 объемных частей раствора крови 30 объемных частей раствора железа.

С в о й с т в а п е н о о б р а з о в а т е л я ГК. При образовании пены пузырьки газа, проходя через жидкость, образуют на своей поверхности адсорбционную пленку, в которой концентрируется поверхностно-активное вещество. Поднимаясь под действием гидростатической реакции на поверхность раздела жидкость — воздух, пузырьки принимают поверхностную пленку в виде сферического клина. В дальнейшем пузырьки газа, достигнув поверхности, приближаются к ранее выделившимся пузырькам газа и соприкасаются с ними. Наслаиваясь друг на друга, пузырьки в виде пены поднимаются вверх с линейной скоростью

$$U_0 = \frac{nv}{qt},$$

3 Зак. 1037

где $n$ — число пузырьков, выделившихся во время $t$;
$v$ — объем пузырька;
$q$ — поперечное сечение цилиндра.

Через некоторое время пузырьки газа начинают разрушаться с линейной скоростью $U_1 = \frac{nv_1}{qt}$. При постоянной скорости пропускания воздуха должно установиться

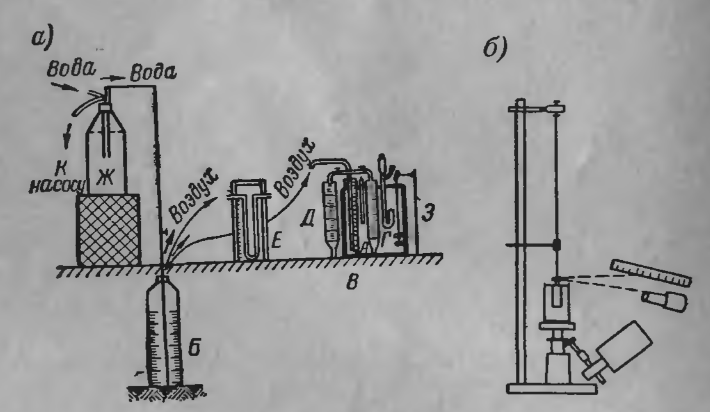



Рис. 1. Приборы

*а* — для получения пен; *б* — для изучения структурно-механических свойств пены

равновесие между образованием и разрушением пены.

При работе с устойчивой пеной можно пренебречь стеканием жидкости, происходящим в результате разрушения верхних слоев пены, и тогда высота столба пены $h_0$, получаемая за определенный промежуток времени, будет равна

$$h_0 = U_t \frac{nv - n_1 v_1}{qt} t.$$

Прибор (рис. 1,*а*) для получения пены пневматическим способом состоит из градуированного цилиндра *А*, в котором находится исследуемый раствор. Цилиндр закрывается резиновой пробкой, через которую проходят две стеклянные трубки. Трубка одним концом соединяется с цилиндром *Б*, из которого под определенным давлением выходит воздух, другой конец трубки соединен с пористой пластинкой *В*. Вторая трубка, служащая для выхода пены, имеет два ответвления *Г* и *Д* с кранами и приемниками для пен, представляющими собой градуированные стеклянные сосуды с узкими концами и кранами для спуска отсека (жидкости), получаемого в результате разрушения пены. Узкая часть приемника отделена от широкой части фарфоровой пластинкой с отверстиями, дающими возможность проходить образующемуся отсеку. Эта пластинка, находящаяся на расстоянии 42 *см* от верхнего края приемника, служит для акустического определения «кажущейся» вязкости пены. Ртутный манометр *Е* соединен с 30-литровым градуированным цилиндром *Б*, из которого по мере наполнения его водой вытесняется воздух из находящегося на высокой подставке резервуара *Ж* с регулирующим краном. Цилиндр с испытуемым раствором и приемник находятся в термостате *З*. Уровень воды в резервуаре *Ж* в процессе опытов всегда остается одним и тем же благодаря присоединенному к резервуару водоструйному насосу.

Такой прибор дает возможность воспроизводить одни и те же опыты с отклонением в ту или другую сторону до ±1,5%.

На рис. 2,*а* показана кривая, выражающая зависимость кратности пены и устойчивость ее (рис. 2,*б*) от концентрации раствора пенообразователя ГК. Максимум кратности пены соответствует разбавленным растворам; это можно объяснить благоприятными условиями для образования той степени коллоидности, на которую указывает П. А. Ребиндер как на условие устойчивости пен, эмульсий и суспензий (когда мицеллы пенообразователя гидратированы).

Устойчивость пены с увеличением концентрации повышается. Это объясняется тем, что пленки пены пенообразователя ГК быстро застудневают.

Устойчивость пены, полученной из пенообразователя ГК, в отличие от других пен (алюмосульфонафтеновой, клее-канифольной), имеющих максимум устойчивости при концентрации 0,25%—0,3%, возрастает с увеличением концентрации; поэтому интересно было исследовать структурно-механические свойства этой пены в зависимости от концентрации раствора после того, как она превращается в связную структурированную систему.

Структурно-механические свойства пены были исследованы на приборе с коаксиальными цилиндрами (рис. 1,*б*). Внешний цилиндр прибора может вращаться

с постоянной угловой скоростью. Внутренний цилиндр подвешен на упругой нити, верхний конец которой жестко закреплен к головке прибора. Радиус кольцевого зазора между цилиндрами равен 1,5 *см*. Весь прибор заключен в воздушный термостат со стеклянными стенками.

Во время опыта поддерживалась постоянная температура 20°.

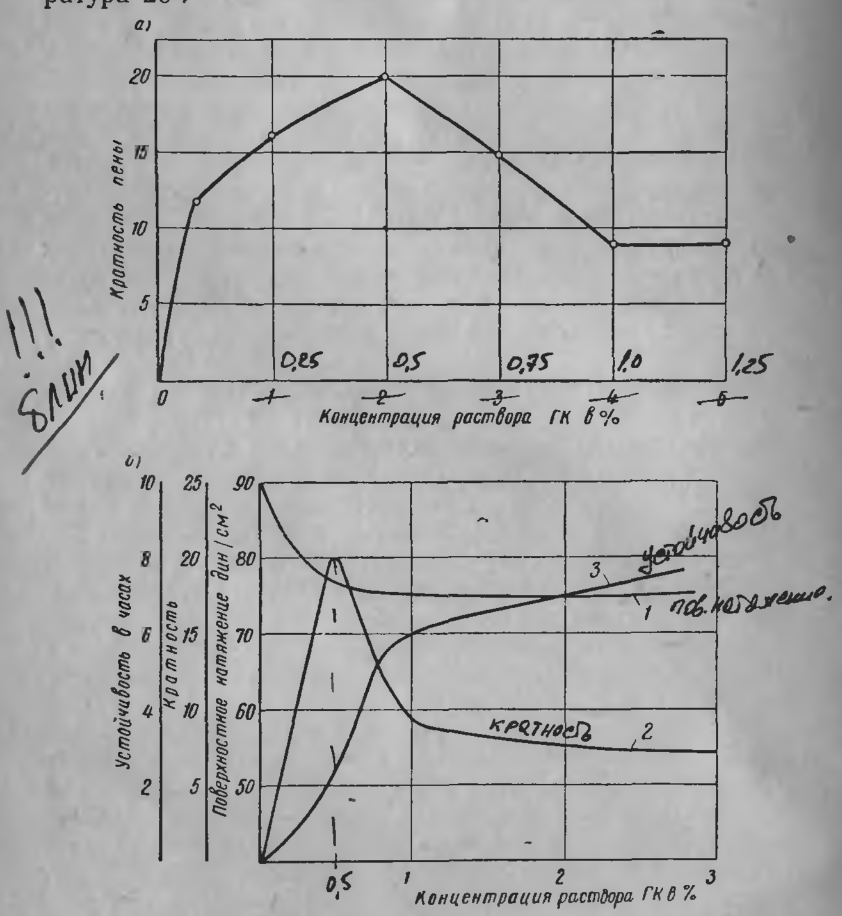



Рис. 2аб. Результаты опытов с пенообразователем ГК

*а* — кратность пены в зависимости от концентрации раствора пенообразователя; *б* — зависимость поверхностного натяжения, кратности и устойчивости пены от концентрации раствора пенообразователя; *1* — поверхностное натяжение раствора; *2* — кратность пены; *3* — устойчивость пены



Внешний цилиндр с пеной, полученной пневматическим способом, устанавливают на подвижном столике прибора с микроподъемным краном. Затем столик с ци-

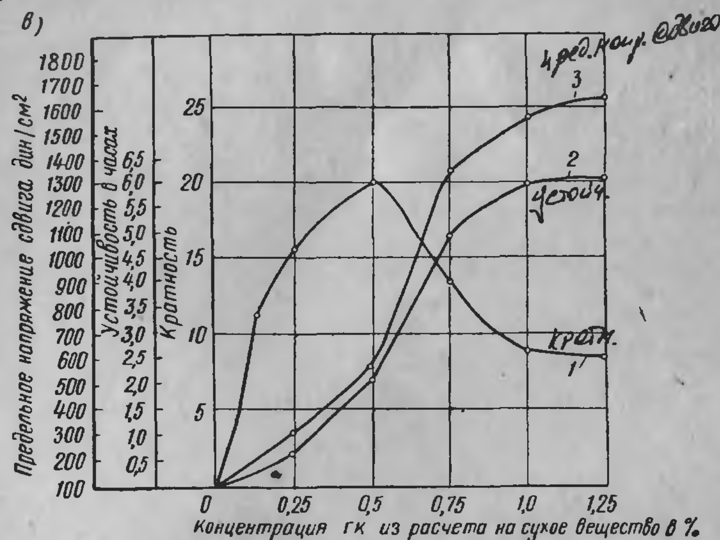



Рис. 2в. Результаты опытов с пенообразователем ГК

*в* — зависимость предельного напряжения сдвига, кратности и устойчивости пены от концентрации раствора пенообразователя; *1* — кратность пены; *2* — устойчивость пены; *3* — предельное напряжение сдвига пены

линдром поднимают на определенную высоту с таким расчетом, чтобы внутренний цилиндр оказался погруженным в пену, при этом специальными лапками он удерживается в неподвижном центрированном положении. Внешний цилиндр приводится во вращение синхронным мотором и вращается с постоянной, заданной, угловой скоростью.

Для определения через некоторые промежутки времени величины угла поворота внутреннего цилиндра служит шкала, по которой скользит световой луч от зеркала, прикрепленного к стержню внутреннего цилиндра.

Поверхности цилиндров покрывали тонким слоем парафина, для того чтобы эти поверхности не влияли на деформацию пены.

Время с момента окончания пенообразования и заполнения пеной внешнего цилиндра до погружения внутреннего цилиндра в пену равнялось 10 сек.

Опыт начинали производить приблизительно через 5 мин. после того, как пена успевала превратиться в систему полиэдрических ячеек. Включали мотор, вращающий столик, и по шкале с помощью зеркального отсчета, через определенные промежутки времени, фиксировали углы поворота внутреннего цилиндра. Углы поворота внешнего цилиндра можно было определить, зная угловую скорость вращения внешнего цилиндра. Таким образом, можно было измерять углы поворота внутреннего и внешнего цилиндров и снимать кривые напряжения сдвига на боковой поверхности внутреннего цилиндра.

Напряжение сдвига на внутренней поверхности цилиндра можно выразить следующим уравнением:

$$P = \frac{M}{2\pi r^2 h},$$

где $P$ — величина, пропорциональная деформации системы $\varepsilon$;

$M$ — крутильный момент, приложенный к внутреннему цилиндру;

$r$ — радиус внутреннего цилиндра;

$h$ — эффективная высота внутреннего цилиндра, равная $h_0 + \frac{1}{2} r$ [25], где $h_0$ — истинная высота внутреннего цилиндра.

Крутильный момент $M$ определяется по углу поворота внутреннего цилиндра: для $M$ имеет место следующее соотношение:

$$M = f\varphi_1,$$

где $f$ —удельный момент кручения нити;

$\varphi_1$ — угол поворота внутреннего цилиндра.

Величина $\varepsilon$ выражается разностью углов поворота внешнего и внутреннего цилиндров

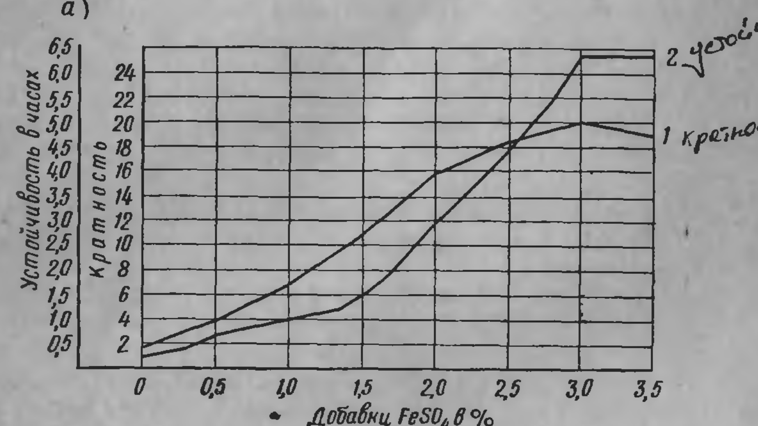
$$\varepsilon = \varphi_2 - \varphi_1.$$

Зависимость предельного напряжения сдвига, кратности и устойчивости пены от концентрации пенообразователя ГК показана на рис. 2,*в*.

Максимальной устойчивости пены пенообразователя ГК, пленки пены которого быстро застудневают, соответствует максимальное предельное напряжение сдвигу.



Добавка сернокислого железа к раствору гидролизованной крови [26, 27] увеличивает кратность и устойчивость пены (рис. 3,*а*) вследствие образования комплексной соли белка и сернокислого железа. Поверхностное натяжение при этом также увеличивается (рис. 3,*б*).



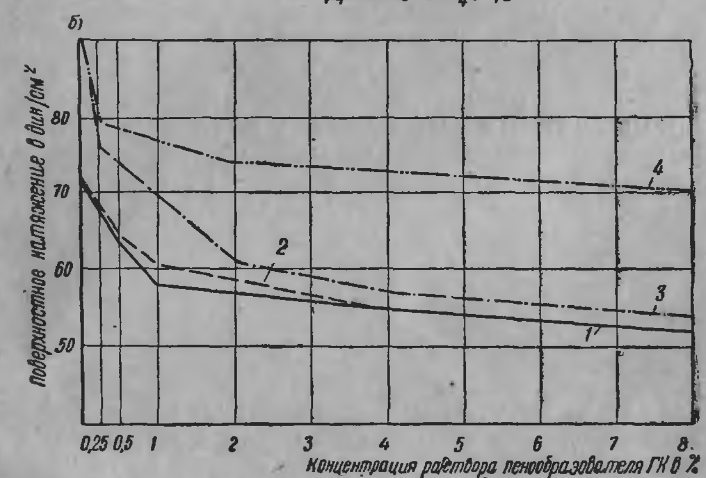




Рис. 3. Результаты опытов с гидролизованной кровью, пенообразователем ГК и различными добавками

*а* — кратность и устойчивость 2%-ного раствора гидролизованной крови в зависимости от добавки сернокислого железа: *1* — кратность пены; *2* — устойчивость пены; *б* — поверхностиое иатяжение пенообразователя ГК в зависимости от количества добавки $FeSO_4$: *1* — без добавки; *2* — с добавкой 0,1% $FeSO_4$; *3* — с добавкой 0,3% $FeSO_4$; *4* — с добавкой 0,5% $FeSO_4$

## 3. О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВАХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПЕНОМАССЫ

Пена, смешанная с вяжущим, минерализуется, образуя пенобетонную или пеносиликатную массу с довольно устойчивой структурой. При образовании массы, кроме вовлечения мельчайших пузырьков воздуха, наблюдаются и поверхностные явления, возникающие на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Среди этих явлений необходимо отметить следующие:

1) образование известково-песчаного слоя на поверхности пленки, определяющего максимальную нагрузку на единицу площади пены;

2) влияние поверхностно-активных веществ на кинетику процесса схватывания пенобетонной и пеносиликатной массы;

3) факторы, влияющие на процессы гидратации.

Жидкой фазой обычно является вода с растворенным в ней пенообразователем.

Если сравнить максимальную нагрузку, которую может выдержать единица поверхности пузырька пены, с действительной нагрузкой, которую выдерживает пенобетонная или пеносиликатная масса, то оказывается, что последняя намного будет больше. Если сравнить максимальную несущую способность единицы поверхности пузырька пены с максимальным давлением, которое может вынести единица поверхности полого равномерно сжимаемого шара с толщиной стенки $\delta$, то из уравнения, определяющего прочность стенки, получим

$$M = \frac{P\pi r^2}{2\pi r\delta} = \frac{Pr}{2\delta},$$

откуда

$$P = \frac{2M\delta}{r}.$$

Так как пузырек пены окружен двумя затвердевшими адсорбционными слоями (снаружи и изнутри), то $P$ примет следующий вид:

$$P = \frac{4M\delta}{2}.$$

Д. Л. Талмуд [8], сравнивая кривую теоретической максимальной нагрузки пленки флотационной пены (в зависимости от радиуса пузырька) с кривой действительной нагрузки $P$, доказал, что характер изменения $P$ в зависимости от радиуса пузырька тот же, что и для вычисленного; однако экспериментальное значение $P$ значительно превышает вычисленное вследствие образования своеобразной арки из слипшихся твердых частиц минерала.

Если на пленку, полученную на платиновом горизонтальном кольце из водного раствора пенообразователя, посыпать в первый момент ее существования тончайший порошок пушонки или цемента так, чтобы покрылась вся ее поверхность, то такая пленка в дальнейшем может выдержать значительный груз. Образовавшаяся арка во много раз увеличивает максимальную нагрузку, которую способна выдержать единица поверхности пленки пузырька пены. Такая арка в период формовки придает изделиям прочность до начала твердения. При твердении известково-песчаной или цементно-песчаной пеномассы для сохранения ее структуры действуют другие силы, и влияние прочности пены сводится к нулю. В начальный период поверхностно-активные вещества, являющиеся основной частью пенообразователя, влияют на процессы схватывания и твердения пенобетонной или пеносиликатной массы, вызывая, по выражению П. А. Ребиндера, явления «отравления» или модификации частиц цемента.

Эти явления «отравления» П. А. Ребиндер [28] объясняет тем, что в процессе кристаллизации между зернами образуются коллоидные адсорбционные оболочки пенообразователя, препятствующие непосредственному соприкосновению и срастанию зерен друг с другом. Эти оболочки являются некоторым тормозом процесса гидратации негашеной извести в начальной стадии.

Оценивая влияния органических добавок к бетону, П. А. Ребиндер разделяет их на две группы: органические поверхностно-активные вещества, придающие гидрофильность поверхности частиц цемента, и поверхностно-активные вещества типа мыл, придающие поверхности этих частиц гидрофобность.

Непосредственно пластифицирующее действие бетонной смеси обеспечивают гидрофильные добавки. Механизм этого действия состоит в образовании коллоидно-адсорбционной оболочки по всей поверхности частиц



4 Зак. 1037

вяжущего цемента, которая уменьшает силы сцепления между ними, т. е. повышает их устойчивость по отношению к процессам коагуляции. Кроме пластифицирующего действия, гидрофилизирующие добавки обладают способностью [29] пептизировать частицы минералов цементного клинкера по микрощелям благодаря расклинивающему действию адсорбционных слоев пластификатора.

Гидрофобизующие добавки типа мыл являются пенообразующими веществами и оказывают пластифицирующее действие вследствие вовлечения в бетонную смесь мельчайших пузырьков воздуха, несколько уменьшая трение между частицами.

Применяемые у нас пенообразователи также относятся к адсорбирующимся веществам из водной среды поверхностями минералов вяжущих. Поэтому важно знать, к какой группе веществ относится пенообразователь и как он будет адсорбироваться из водной среды поверхностями минералов вяжущих.

Клее-канифольный, смоло-сапониновый и алюмосульфонафтеновый пенообразователи обладают способностью пластифицировать растворы вяжущего за счет вовлечения устойчивых пузырьков воздуха.

Пенообразователь ГК, в состав которого входит поверхностно-активное вещество, обладает способностью гидрофилизировать поверхность частиц вяжущего, что оказывает влияние на процесс схватывания ячеистых масс.

Ячеистые массы относятся к пластично-вязким системам, для которых характерным является гелеобразная структура, переходящая из жидкого состояния в твердый гель в зависимости от степени развития и прочности структурной сетки. Наличие структуры придает этим системам своеобразные механические свойства. Для характеристики таких систем наиболее существенное значение имеют деформационные свойства, к которым относятся: предельное напряжение сдвига, модуль упругости, релаксация, ползучесть.

Для изучения влияния различных пенообразователей на структурно-механические свойства пеномасс был применен метод определения предельного напряжения сдвига $P_m$ (при малых деформациях в структурированных системах), разработанный С. Я. Вейлером [30]. Этот



метод заключается в определении усилия, необходимого для сдвига рифленой пластинки, погруженной в исследуемую систему, которая помещается в кювете, укрепленном на подъемном столике. При опускании с постоянной скоростью столика с кюветой пружина растягивается и в системе возникает напряжение сдвига $P$. Растяжение пружины измеряется с помощью микроскопа, снабженного окулярным микрометром. Зная площадь пластинки $S$*, предельное усилие по растяжению пружины $F$, можно определить предельное напряжение сдвига:

$$P = \frac{F}{2S}\ дин/см^2.$$

Кинетика схватывания ячеистой массы характеризуется нарастанием пластической прочности пеносиликатной массы; пластическая прочность определяется величиной нагрузки в $г/см^2$, необходимой для сдвига рифленой пластинки, погруженной на одну и ту же глубину пеномассы.

Изучение кинетики схватывания пеносиликатных масс проводилось на сконструированном автором приборе, представляющем собой весы (рис. 4). На одной стороне коромысла таких весов подвешена фарфоровая чашечка, на другой — уравновешивающий груз, к которому прикреплена тонкая проволока, и здесь же располагается столик, поднимающийся и опускающийся при помощи микровинта. На столике укрепляется стандартная чашечка, заполненная испытуемым веществом, куда погружается рифленая пластинка из пластмассы размером 2×3 *см*.

Напряжение сдвига, возникающее в системе, определяется количеством воды, выпускаемой с незначительной высоты по каплям из градуированной бюретки (скорость падания капель в единицу времени сохраняется постоянной). На рис. 5 показано влияние пенообразователя на процессы схватывания. Добавка ГК в количестве 0,05% увеличивает пластическую прочность в 14 раз. Без добавки пластическая прочность пеносиликатной массы равнялась 12—13 $г/см^2$, с добавкой 0,05% пенообразователя ГК пластическая прочность увеличи-

* Обозначения взяты из «Лекций по коллоидной химии» П. А. Ребиндера [30].

вается до 145 *г/см²*. То же наблюдается при добавке ССБ (сульфитно-спиртовая барда) в количестве 0,05%.

Изучение гидратации извести при повышении температуры в процессе схватывания пеносиликата в течение 10 мин. показало, что усиление гидратации извести проис-

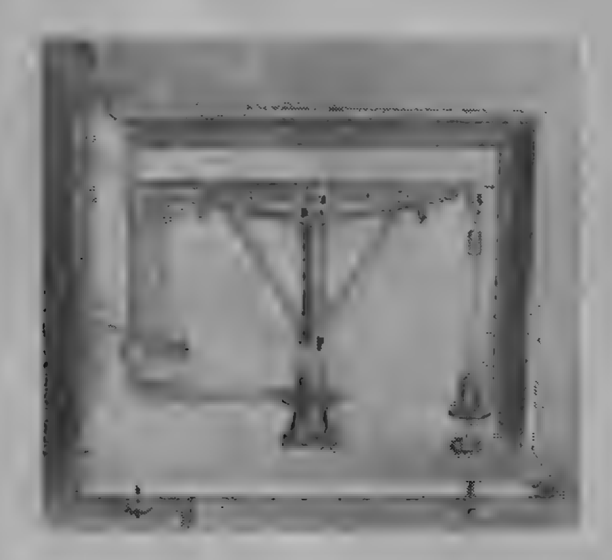


Рис. 4. Прибор для изучения кинетики схватывания пеносиликатной массы

ходит за счет увеличения поверхности массы. Таким образом, здесь наблюдаются те же явления, которые были указаны П. А. Ребиндером и Е. Е. Сегаловой [29] по отношению к цементу. Наряду с адсорбционной пептизацией за счет растворенной в воде гидрофильной добавки происходит не менее сильная химическая пептизация за счет усилившейся гидратации.

Дальнейшее увеличение добавки пенообразователей ГК или ССБ дает пластифицирующий эффект, особенно заметный при добавке пенообразователей в количестве до 1%.

Пластическая прочность пеносиликатной массы после 30-минутной выдержки равна 155 *г/см²*, а с добавкой 1% ГК после 4-часовой выдержки не превышает 3—4 *г/см²*.



Пеносиликатные массы, изготовленные на извести-пушонке, после укладки в формы высотой до 10 *см* дают осадку через несколько часов до 10% высоты.

Переход на негашеную известь вызывает более быстрое схватывание массы, ускоряет процесс подсушки, но в то же время является причиной вспучивания пеносиликатной массы с образованием в дальнейшем трещин на значительную глубину. При этих условиях вспучивания пеномасса иногда начинает оседать, давая осадку до 20% первоначальной высоты образца.

В пеномассе, залитой в форму, продолжается интенсивная гидратация окиси кальция, сопровождающаяся увеличением объема и выделением тепла. Пеномасса в форме, ограниченная со всех сторон, кроме верха, начинает подниматься. Разрушение структуры пеномассы происходит благодаря сильному разогреву воды, которая испаряется в таких количествах, что пар не успевает проникнуть через поры пеномассы и приподнимает ее, образуя внутри довольно большие пустоты. Поэтому вспученная пеномасса при охлаждении опускается, образуя осадки.

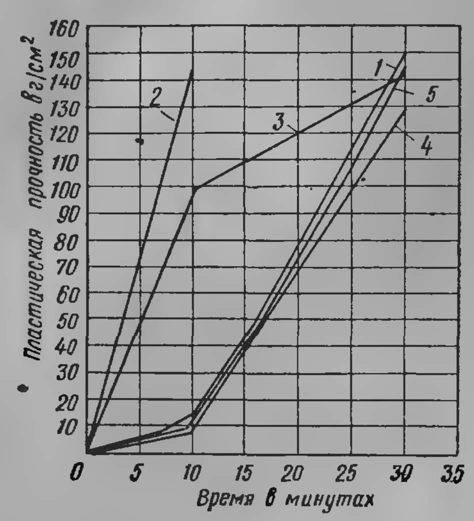



Рис. 5. Кинетика схватывания пеносиликатной массы при $\gamma_{сух}$ = 1 000 *кг/м³* в зависимости от количества добавки пенообразователей ГК и ССБ состава 1 : 4 (известь-кипелка : песок молотый) при *В/В*=0,40

*1* — без добавок; *2* — с добавкой 0,05% ГК; *3* — с добавкой 0,05% ССБ; *4* — с добавкой 0,1% ГК; *5* — с добавкой 0,1% ССБ

И. Т. Кудряшев [31] указывает, что при правильно взятом водовяжущем отношении пеносиликатная масса не имеет осадки и вспучивания.

Для получения пеносиликатных изделий высотой 20—25 *см* выбор правильного водовяжущего отношения не гарантирует получения пеномассы без осадки.

Для устранения осадки необходимо:

1) применять известь-пушонку и известь-кипелку малой активности, а для увеличения структурной вязкости добавлять вещества, ускоряющие схватывание, или использовать пену с большой несущей способностью и устойчивостью во времени;

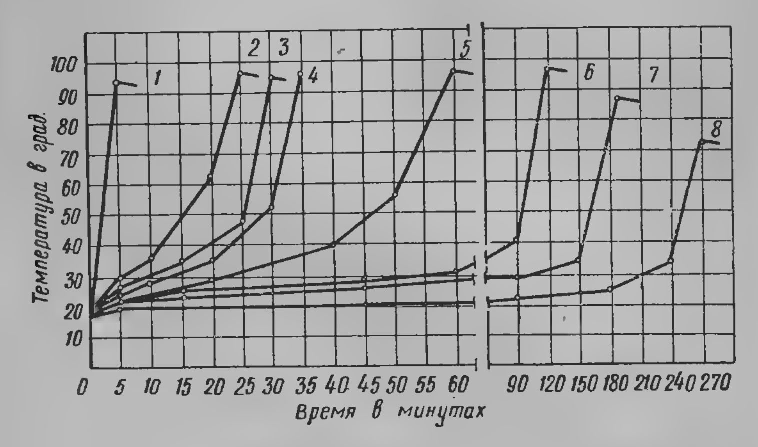



Рис. 6. Влияние добавки жидкого стекла на повышение температуры при реакции извести-кипелки с водой

*1* — без добавки; *2* — с добавкой 0,25%; *3* — с добавкой 0,5%; *4* — с добавкой 0,75%; *5* — с добавкой 1%; *6* — с добавкой 1,5%; *7* — с добавкой 2%; *8* — с добавкой 3%

2) при применении извести-кипелки высокой активности вводить добавки, замедляющие гидратацию извести, не снижая при этом ее активности.

Применение гипсового камня как регулятора гидратации извести-кипелки не дало желаемого результата. При добавке гидрофилизирующих веществ ССБ и ГК также не удалось замедлить гидратацию извести, и только незначительные добавки жидкого стекла дают возможность затормозить бурно протекающую гидратацию извести-кипелки, не снижая ее активности.

При добавке к извести-кипелке 0,25% жидкого стекла



продолжительность гашения увеличивается до 25 мин., а при добавке 1,5% — до 2 час., причем интенсивное выделение тепла происходит только в последние 30 мин. (рис. 6).

Используя пенообразователь ГК как ускоритель процесса схватывания, а жидкое стекло как замедлитель гашения извести, удалось получить без вспучивания и без осадки пеносиликатную массу на негашеной извести высотой до 30 *см*.

Ячеистый бетон обладает способностью поглощать большое количество воды, теряя при этом до 40% первоначальной прочности. Поэтому понижение водопоглощения должно быть учтено в технологии пенокарбоната.

Для уменьшения смачиваемости водой пористых материалов их обрабатывают водным раствором гетерополярных поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности минерала, ориентируются полярной группой к минералу, а неполярной (гидрофобной) — наружу. В связи с этим смачиваемость водой ухудшается, краевой угол растет, а величина $B = \cos \theta$ (по Ребиндеру [32]), являющаяся мерой смачивания, падает до отрицательных значений.

Иногда применяют способ заполнения пор гидрофобным веществом. Например, раствором сернокислого железа, который в щелочной среде переходит в коллоидные осадки гидроокисей железа.

Применяя различные пенообразователи, можно получить ячеистые бетоны разного водопоглощения. При сапониновом пенообразователе в процессе гелеобразования и цементации ячеистой массы получается лабиринт щелей с гидрофильными стенками. В этом случае вода проникает через поры и стенки пузырьков, частично заполняя их. Водопоглощаемость такого материала доходит до 70% по весу.

При клее-канифольном пенообразователе или алюмосульфонафтеновом гидрат окиси кальция переходит в нерастворимую в воде кальциевую соль абиетиновой или сульфонафтеновой кислоты. Получается лабиринт щелей с гидрофобными стенками. Проникание воды при этом замедляется, но при высыхании стенок появляются поры. Водопоглощение такого материала составляет 40—45%.

При использовании пенообразователя ГК, в состав которого входит комплексная соль белка и сернокислого железа, получится наименьшее водопоглощение.

В процессе образования пены из водного раствора пенообразователя ГК получаются воздушные ячейки, адсорбционный слой которых содержит производные белка и железа. В щелочной среде ионы железа из двухвалентных переходят в трехвалентные и образуют гели нерастворимого в воде гидрата окиси железа. Особенностью этого геля является способность его переходить в золь, но в состоянии покоя золь вновь застудневает. При нагревании гель теряет способность к восстановлению (потеря тиксотропии).

Гель $Fe(OH)_3$ при нагреве (80—85°) переходит в золь, который при охлаждении постепенно увеличивает свою вязкость. В пеномассе, полученной на гидрофобной пене и обработанной в карбонизационной установке, пропарочной камере или в автоклаве, гель гидрата окиси железа, окаймляющий оболочку пузырька пеномассы, переходит в золь, проникающий в межзерновое пространство цементного теста. После охлаждения пенобетона гидрат окиси железа снова превращается в малоподвижную вязкую массу в виде тончайших перегородок и мембран. Такой пенобетон обладает малым водопоглощением.

## 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ

При карбонизации происходят поверхностные явления на границе раздела фаз твердое тело — газ. Газ при соприкосновении с твердым телом адсорбируется на поверхности, а в случае проникновения внутрь образует с твердым телом твердый раствор (хемосорбция) или вступает в реакцию с твердым телом.

Пеносиликат является пористым телом. Явление поглощения пористыми телами газов и паров состоит из нескольких следующих друг за другом процессов:

1) адсорбции газа или пара (сгущение) на поверхности пористого тела; этот процесс протекает очень быстро;

2) адсорбции газа за счет проникновения его в твердое тело, приводящее к образованию твердого раствора; этот процесс протекает довольно медленно;



3) образование новой фазы вследствие необратимых процессов, возникающих в результате проникновения в систему газа; скорость процесса (хемосорбция) может колебаться в широких пределах.

При адсорбции газов молекулы и атомы, ударяющиеся о поверхность твердого тела, некоторое время остаются на ней.

При поглощении углекислого газа гидратом окиси кальция, находящегося в пеносиликатной массе, происходят адсорбция, абсорбция и хемосорбция. В данном случае поглощение газа ведет к образованию химического соединения с большим выделением тепла.

Реакция получения $CaCO_3$ при взаимодействии $CO_2$ и $Ca(OH)_2$ требует значительной энергии активации и подчиняется законам химической кинетики и равновесия гетерогенных реакций. Адсорбция газа $CO_2$ в процессе карбонизации идет одновременно с необратимой химической реакцией, при этом продукты реакции нелетучи, и газы должны диффундировать через постепенно утолщающийся слой продукта реакции. Если объем продукта химической реакции меньше объема твердого вещества, пошедшего на образование этого продукта, то должна получиться пористая пленка. Если объем продукта химической реакции больше объема твердого вещества, пошедшего на образование этого продукта, то должна получиться плотная пленка.

Пример. Молекулярный объем окиси кальция, удельный вес которого около 3,2, составляет $\frac{56}{3,2} = 17,5$.

Молекулярный объем гидрата окиси кальция, удельный вес которого около 2,2, составляет $\frac{74}{2,2} = 33,6$.

Молекулярный объем карбоната кальция составляет $\frac{100}{2,72} = 36,8$.

Таким образом, твердая фаза в результате карбонизации увеличивается по сравнению с исходным продуктом — известью.

Скорость химической реакции карбонизации при высоких давлениях будет выражаться параболическим уравнением закона диффузии

$$x^2 = kt + C,$$

где $k$ — толщина образовавшегося слоя $CaCO_3$.

При карбонизации необходимо учитывать скорости: 1) поступления газа к поверхности пеносиликатной мас-

сы; 2) удаления газа с ее поверхности; 3) диффузии газа, проникающего в пленку $CaCO_3$, и 4) конечную реакцию.

При нормальных давлениях основным признаком будет первый — скорость поступления газа к поверхности материала. При более высоких давлениях — третий, т. е. скорость диффузии газа, проникающего в пленку $CaCO_3$.

Необходимым условием реакции является адсорбция газа на поверхности материала, поэтому параболическое уравнение диффузии справедливо при условии насыщения адсорбирующей поверхности.

## Карбонизация пеносиликатной массы

Для изучения скорости химического воздействия углекислого газа на поверхности подсушенной пеносиликатной массы и диффузии газа вглубь изделия при нор-

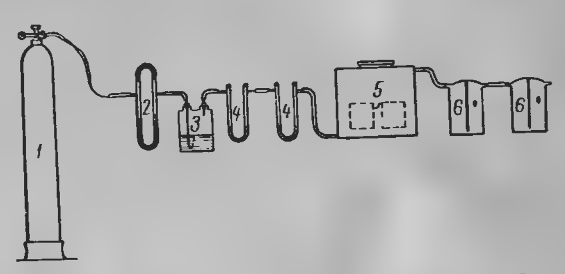



Рис. 7. Прибор для изучения диффузии $CO_2$ в пеносиликатных изделиях

*1* — баллон $CO_2$; *2* — реометр; *3* — сосуд для определения скорости движения газа и увлажнения его; *4* — хлоркальциевые трубки; *5* — карбонизационная камера; *6* — сосуды с известковой водой

мальных условиях, а также при повышенной температуре или повышенном давлении был использован прибор, схема которого представлена на рис. 7.

Для увлажнения углекислый газ из баллона с определенной скоростью подается в сосуд с водой через реометр, фиксирующий прохождение количества газа в единицу времени. Из сосуда газ поступает в резервуар (карбонизатор), в котором помещается испытуемый



образец. Карбонизатор так устроен, что газ, прежде чем выйти из него, должен омыть всю поверхность образца. На дне карбонизатора имеется отсек, в который стекает избыточная вода, образующаяся в процессе карбонизации. Неиспользованный газ попадает в приемник с раствором едкого натра, где вследствие реакции с последним и фиксируется количество его. Благодаря этому можно определить количество углекислого газа, пошедшего на карбонизацию.

Для искусственной карбонизации при повышенном давлении был использован вакуумкарбонизатор. Степень карбонизации образцов контролировалась: 1) качественной пробой фенолфталеина на поверхность свежего излома образца; 2) количеством выделившейся воды в процессе карбонизации с учетом влажности образцов; 3) химическим анализом средней пробы образца.

Для химического анализа навеску средней пробы в количестве 0,2 *г* помещали в коническую колбу емкостью 100—150 *мг*, смачивали дистиллированной водой и прибавляли 25 *мл* титрованного 0,2 н. раствора соляной кислоты. Колбу закрывали резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой диаметром 3—5 *мм*, длиной 25—30 *см*, играющей роль обратного холодильника. Для растворения навески содержимое колбы осторожно нагревали, чтобы полностью разрушить карбонат, избежав в то же время потери соляной кислоты. После растворения карбоната, о чем можно судить по прекращению выделения пузырьков углекислого газа, раствор доводили до начала кипения, затем нагревание прекращали и обмывали пробку и трубку холодильника дистиллированной водой. Раствор охлаждали, прибавляли 3 капли 0,1%-ного раствора метилоранжа и остаток соляной кислоты оттитровывали 0,2 н. раствором едкого натра.

Содержание двуокиси углерода в процентах вычисляют по формуле

$$CO_2 = \frac{T(A - Ba)\,100}{H},$$

где $T$ — титр соляной кислоты, выраженный в граммах углекислоты;

$A$ — количество миллилитров 0,2 н. раствора соляной кислоты, взятое для разложения навески;

сы; 2) удаления газа с ее поверхности; 3) диффузии газа, проникающего в пленку $CaCO_3$, и 4) конечную реакцию.

При нормальных давлениях основным признаком будет первый — скорость поступления газа к поверхности материала. При более высоких давлениях — третий, т. е. скорость диффузии газа, проникающего в пленку $CaCO_3$.

Необходимым условием реакции является адсорбция газа на поверхности материала, поэтому параболическое уравнение диффузии справедливо при условии насыщения адсорбирующей поверхности.

## Карбонизация пеносиликатной массы

Для изучения скорости химического воздействия углекислого газа на поверхности подсушенной пеносиликатной массы и диффузии газа вглубь изделия при нор-

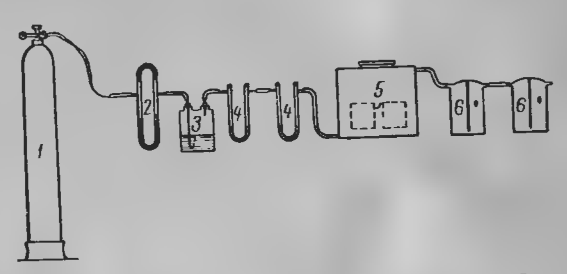



Рис. 7. Прибор для изучения диффузии $CO_2$ в пеносиликатных изделиях

*1* — баллон $CO_2$; *2* — реометр; *3* — сосуд для определеиия скорости движеиия газа и увлажнения его; *4* — хлоркальциевые трубки; *5* — карбонизациониая камера; *6* — сосуды с известковой водой

мальных условиях, а также при повышенной температуре или повышенном давлении был использован прибор, схема которого представлена на рис. 7.

Для увлажнения углекислый газ из баллона с определенной скоростью подается в сосуд с водой через реометр, фиксирующий прохождение количества газа в единицу времени. Из сосуда газ поступает в резервуар (карбонизатор), в котором помещается испытуемый



образец. Карбонизатор так устроен, что газ, прежде чем выйти из него, должен омыть всю поверхность образца. На дне карбонизатора имеется отсек, в который стекает избыточная вода, образующаяся в процессе карбонизации. Неиспользованный газ попадает в приемник с раствором едкого натра, где вследствие реакции с последним и фиксируется количество его. Благодаря этому можно определить количество углекислого газа, пошедшего на карбонизацию.

Для искусственной карбонизации при повышенном давлении был использован вакуумкарбонизатор. Степень карбонизации образцов контролировалась: 1) качественной пробой фенолфталеина на поверхность свежего излома образца; 2) количеством выделившейся воды в процессе карбонизации с учетом влажности образцов; 3) химическим анализом средней пробы образца.

Для химического анализа навеску средней пробы в количестве 0,2 *г* помещали в коническую колбу емкостью 100—150 *мг*, смачивали дистиллированной водой и прибавляли 25 *мл* титрованного 0,2 н. раствора соляной кислоты. Колбу закрывали резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой диаметром 3—5 *мм*, длиной 25—30 *см*, играющей роль обратного холодильника. Для растворения навески содержимое колбы осторожно нагревали, чтобы полностью разрушить карбонат, избежав в то же время потери соляной кислоты. После растворения карбоната, о чем можно судить по прекращению выделения пузырьков углекислого газа, раствор доводили до начала кипения, затем нагревание прекращали и обмывали пробку и трубку холодильника дистиллированной водой. Раствор охлаждали, прибавляли 3 капли 0,1%-ного раствора метилоранжа и остаток соляной кислоты оттитровывали 0,2 н. раствором едкого натра.

Содержание двуокиси углерода в процентах вычисляют по формуле

$$CO_2 = \frac{T\,(A - Ba)\,100}{H},$$

где $T$ — титр соляной кислоты, выраженный в граммах углекислоты;

$A$ — количество миллилитров 0,2 н. раствора соляной кислоты, взятое для разложения навески;

*B* — количество миллилитров 0,2 н. раствора едкого натра, пошедшее на титрование избытка соляной кислоты;

*a* — количество миллилитров 0,2 н. раствора соляной кислоты, соответствующее 1 *мл* 0,2 н. раствора едкого натра;

*H* — навеска в *г*.

При карбонизации силикатных масс существует оптимум влажности образцов, подвергающихся карбонизации, находящийся в пределах от 0,5 до 5%. Стехиометрический расчет показал, что в зависимости от водоизвесткового отношения получается разный состав силикатных масс, а именно: при незначительном содержании воды карбонизация плотных известковых масс дает $CaCO_3$ со следами $Ca(OH)_2$, при оптимальном количестве воды образуется $CaCO_3 + H_2O$, а при избытке воды преобладает $Ca(OH)_2$.

Опыты по карбонизации пеносиликатных масс на образцах размером 10×10×10 *см* показали (табл. 1), что оптимальные влажностные условия для пористых и плотных масс неодинаковы: если для плотных масс оптимум лежит в пределе 2,5%, то для пеносиликатных изделий он находится в интервале 12—15%.

*Таблица 1*

**Прочность при сжатии пенокарбоната состава 1 : 3 (известь-кипелка: : песок) при водовяжущем факторе 0,4 и различной влажности**

| Влажность в % | $R_{сж}$ в *кг/см²* |
|---|---|
| 0 | 2 |
| 4 | 12,5 |
| 7,5 | 23 |
| 10 | 28 |
| 12 | 34 |
| 15 | 42 |
| 17 | 39 |
| 20 | 24 |
| 25 | 22 |

Для определения скорости проникновения углекислого газа вглубь изделия были изготовлены образцы размером 10×10×10 *см* ($\gamma_{сух} = 1\,000$ *кг/м³*). После подсушки образцов до влажности около 15% они были подвергнуты при нормальном давлении воздействию 100%-ного $CO_2$.

Через определенные промежутки времени — 3, 5, 7, 9 и 12 час.— образцы вынимали и подвергали химическому анализу и испытанию на прочность. Данные химического анализа приведены на рис. 8. За первые 3 часа закарбонизировалось 45%, через 5 час. — 60%, через 7 час. — 71% и через 9 час. — 78% извести-кипелки.



После сушки незакарбонизировавшаяся часть легко отделялась. С увеличением времени карбонизации объем карбонизированной части (рис. 9,*а*) увеличивался, и через 9 час. карбонизация распределялась по всему объему образца. Дальнейшая карбонизация (12 час.)

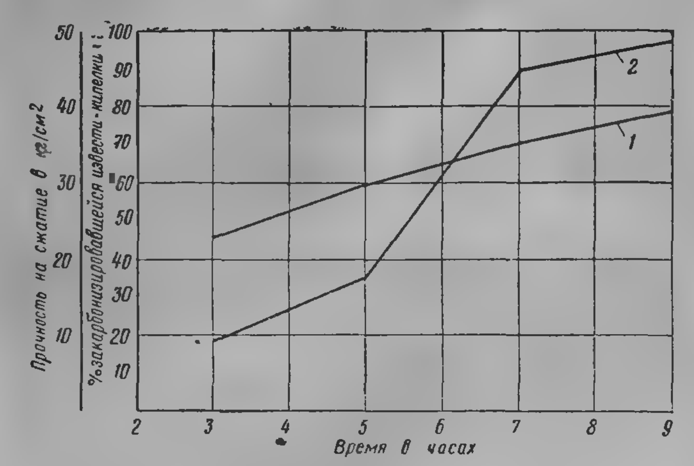


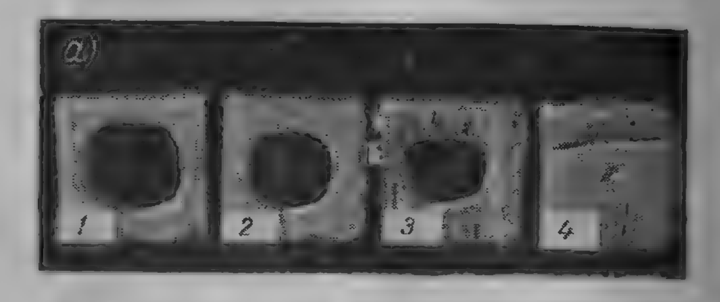

Рис. 8. Изменение предела прочности при сжатии пенокарбоната в зависимости от процента закарбонизированной извести-кипелки и времени карбонизации

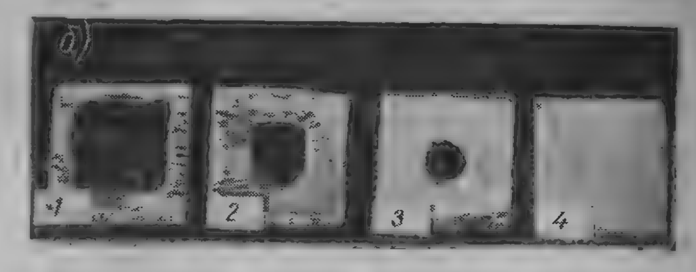
*1* — закарбонизировавшаяся известь-кипелка; *2* — предел прочности пенокарбоната при сжатии

отрицательно повлияла на прочность материала. В пеносиликатных образцах, изготовленных на основе пушонки (рис. 9,*б*), карбонизация протекала быстрее, и через 7 час. процесс почти закончился. Количество закарбонизировавшейся извести составило 82%.

Оптимум влажности для карбонизации пеносиликатных образцов колеблется между 12 и 17%. В процессе взаимодействия гидрата окиси кальция и углекислого газа выделяется большое количество воды. Для выяснения характера распределения ее в образцах были изготовлены образцы размером 10×10×10 *см* с объемным весом $\gamma_{сух} = 1\,000$ *кг/м³*. Карбонизация проводилась в закрытом карбонизаторе, испаряющаяся вода конденсировалась и попадала в отсек. Через каждый час из карбонизатора вынимали образец, распиливали по длине,

ширине и высоте, всего на 27 равных частей, и каждую часть высушивали до постоянного веса.



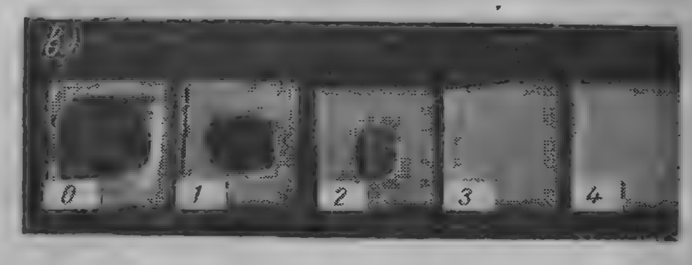




Рис. 9. Вид образцов после карбонизации пеносиликатной массы

*а* — на извести-кипелке; *б* — на пушонке; *в* — на извести-кипелке с добавкой пенообразователя ГК; *0* — по истечении 1 мес.; *1* — то же, 3 мес.; *2* — то же, 5 мес.; *3* — то же, 7 мес.; *4* — то же, 9 мес.

Полученные данные показали, что распределение в период карбонизации влаги в образцах равномерное, и процент ее колеблется в тех же пределах, что и до карбонизации (хотя расчет и показывает, что влажность



образцов должна была бы увеличиться). Избыточная вода, повидимому, находится в карбонизированных образцах в виде гидратной воды.

При изучении влияния состава пенокарбоната на предел прочности при сжатии наблюдается определенный порог, выше которого предел прочности при сжатии с увеличением количества песка начинает падать, причем понижение прочности не зависит от полноты карбонизации извести. При этом можно наблюдать зависимость прочности при сжатии пенокарбоната от количества адсорбированной воды.

Зависимость прочности пенокарбоната от количества извести и молотого песка видна из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 10 (влажность образца до карбонизации 15%, объемный вес $\gamma_{сух} = 1\,000$ *кг/см*$^3$). В пенокарбонате состава 1 : 1 (известь : песок) количество адсорбированной воды равно 2,5% при прочности образца 21 *кг/см*$^2$; в пенокарбонате состава 1 : 2 (известь : песок) количество адсорбированной воды увеличилось до 3% при прочности образца 32 *кг/см*$^2$, а в пенокарбонате состава 1 : 3,5 (известь : песок) количество адсорбированной воды достигло 6% при прочности образца 48 *кг/см*$^2$. При дальнейшем увеличении в пенокарбонате количества песка количество адсорбированной воды уменьшается одновременно с уменьшением прочности пенокарбоната.

При проверке полноты карбонизации проба фенолфталеином была отрицательная.

Полученные результаты совпадают с данными Н. Н. Михайлова, который указывает, что полнота превращения гидрата окиси кальция в карбонат еще не является определяющим признаком твердения.

Более определенная зависимость существует между прочностью пенокарбоната и количеством адсорбированной воды, входящей одной из составных частей в продукт реакции извести с углекислым газом. При карбонизации раствора $Ca(OH)_2$ в воде могут образоваться различные гидраты $CaCO_3$ и $H_2O$, например $CaCO_3 \cdot 6H_2O$, по данным Д. С. Белянкина и др. [34]. Эти данные подтверждают, что процесс карбонизации идет нормально с образованием наиболее устойчивого кристаллогидрата $CaCO_3 \cdot nH_2O$ при соотношении известь-кипелка : песок 1 : 3,5.

Скорость подачи газа $CO_2$ к поверхности образцов определялась в карбонизаторе емкостью 102 *л*. После заполнения карбонизатора углекислым газом в него по-

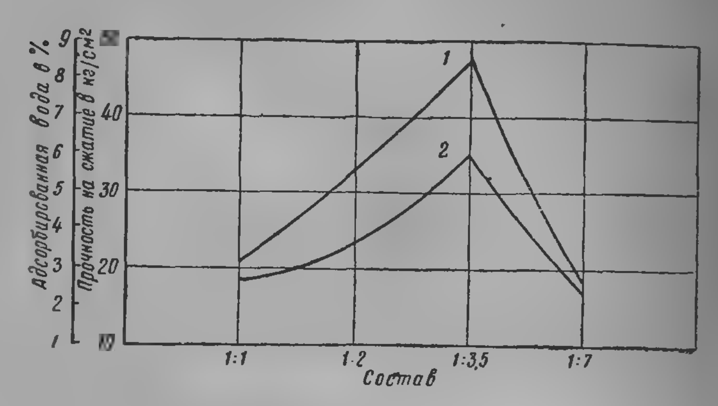



Рис. 10. Влияние состава пеносиликата на количество адсорбированной воды

*1* — предел прочности при сжатии пенокарбоната в *кг/см²*; *2* — адсорбированная вода

*Таблица 2*

**Прочность пенокарбоната в зависимости от его состава**

| Состав пенокарбоната в %: известь-кипелка | Состав пенокарбоната в %: песок молотый | $\frac{В}{И+П}$ | Адсорбированная вода в % | $R_{сж}$ в *кг/см²* |
|---|---|---|---|---|
| 40 | 40 | 0,4 | 2,5 | 21 |
| 25 | 50 | 0,45 | 3 | 32 |
| 18 | 63 | 0,5 | 6 | 48 |
| 11 | 77 | 0,55 | 2 | 18 |

Примечание. Применяли известь-кипелку со сроком гашения 10 мин., песок—молотый с остатком на сите 900 *отв/см²* 0,5%.

мещали кубы из пеносиликатной массы размером 10×10×10 *см*.

Скорость подачи газа не изменяли. Общее количество газа, необходимое для карбонизации образцов, рассчитывали на основании химической реакции: грамм-молекула газа при нормальных условиях занимает объ-



ем 22,4 *л*, а каждые 56 *г* извести-кипелки требуют для карбонизации 1 *г-мол* углекислого газа. Для полной карбонизации извести-кипелки в образцах требовалось около 1 900 *л* углекислого газа. Учитывая это, в зависимости от скорости подачи газа приходилось удлинять или укорачивать время карбонизации. Например, при скорости подачи газа 2 *л/мин* процесс карбонизации продолжался 16 час., при скорости 3 *л/мин* —10 час., а при скорости 5 *л/мин* — 6,5 часа.

Показатели влияния скорости подачи газа к поверхности образца приведены в табл. 3.

*Таблица 3*

**Влияние скорости подачи газа $CO_2$ на предел прочности при сжатии пенокарбоната (состав: 18% извести-кипелки и 64% молотого песка с $\gamma_0 = 1\,000$ *кг/см³* при $\frac{В}{И+П} = 0{,}44$)**

| Скорость подачи газа в *л/мин* | Содержание карбонизированной извести в % | $R_{сж}$ в *кг/см³* | Влажность пеномассы в % |
|---|---|---|---|
| 2 | 72 | 20 | 13 |
| 3 | 70 | 28 | 14,5 |
| 5 | 75 | 36 | 14 |

Карбонизация образцов во всех случаях проходила на 75—80% и на всю их глубину, но прочность кубов оказывалась разной. Наибольший предел прочности при сжатии получен в образцах, карбонизированных при подаче газа со скоростью 5 *л/мин*. Карбонизатор без образцов заполнялся газом в течение 20 мин. при этой же скорости газа, но в присутствии образцов — через 4—4,5 часа. Предел прочности при сжатии образцов, карбонизированных при подаче газа со скоростью 2 *л/мин*, был наименьший. Это частично можно объяснить тем, что взаимодействие гидрата окиси кальция с углекислым газом зависит от температуры карбонизации, причем сама реакция извести с углекислым газом сопровождается большим выделением тепла. При недостаточной подаче

углекислого газа происходит нагрев раствора гидрата окиси кальция и реакция идет более быстро.

Риу и Ларти [35] указывают, что скорость адсорбции углекислого газа раствором карбоната натрия изменяется при добавке поверхностно-активных веществ, причем скорость адсорбции может ускоряться и замедляться в зависимости от вида добавки.

А. И. Кузнецов-Фетисов в своих исследованиях 1947 г. показал, что добавка формальдегида к карбонизируемому раствору повышает скорость адсорбции, но в дальнейшем образующийся при реакции $CO_2$ и аммиака гексаметилентетрамин тормозит скорость карбонизации.

Меласса (отход сахарной промышленности), применяемая в качестве катализатора в сахарной промышленности, рекомендована и в производстве карбонизированных блоков в качестве замедлителя гидратации извести-кипелки.

Добавка к известково-песчаному раствору пенообразователя ГК в количестве 0,5% от извести позволяет сократить процесс карбонизации пеносиликата на извести-кипелке с 9 до 7 час. (рис. 9,*в*).

К пеносиликату добавляли глицерин, этиленгликоль, формальдегид и соду, и только сода дала некоторое ускорение процесса карбонизации, а этиленгликоль оказался тормозом этого процесса.

Сахар (меласса) и пенообразователь ГК ускоряют процесс карбонизации. Исследования К. С. Зацепина приводят к выводу, что добавка мелассы при производстве карбонизированных блоков увеличивает их прочность в 1,2—1,3 раза. При производстве карбонизированных блоков меласса является единственным поверхностно-активным веществом и повышает их прочность. При производстве пенокарбоната имеет место совместное действие двух поверхностно-активных веществ — мелассы и пенообразователя ГК; в этом случае сахар не дает того эффекта в ускорении и полноте карбонизации для пенокарбоната, на что указывает Зацепин при описании технологии карбонизированных блоков.

Аналогично сахару, который с известью образует сахарат кальция, глицерин и фенол образуют глицераты и феноляты кальция. Эти добавки при производстве пенокарбоната дают понижение предела прочности пенокарбоната при сжатии.



Пенообразователь ГК является ускорителем процесса карбонизации и основой для изготовления строительной пены.

### Условия кристаллизации углекислого кальция

В. Ф. Журавлев [36] рассматривает рост кристаллов углекислого кальция в процессе карбонизации как физико-химический процесс твердения вяжущих веществ. Кристаллы карбоната кальция имеют вид сильно вытянутых в длину пластинок, что обеспечивает при росте этих кристаллов большую силу сцепления и значительную прочность.



Рис. 11. Микрофотография кристаллов углекислого кальция

На рис. 11 показана микрофотография кристаллов, полученных из шарообразных частиц гидрата окиси кальция, после карбонизации их в течение 4 дней. При карбонизации наблюдаются рост кристаллов и изменение их формы. Карбонат кальция может кристаллизоваться в двух полиморфных разностях: в виде кальцита или в виде арагонита. По Гольдшмидту [37], это явление объясняется пограничным положением $CaCO_3$ в морфотропной серии карбонатов щелочноземельных металлов.

Ряд кристаллохимических наблюдений над карбонатами показывает такое их расположение:

$$\left.\begin{matrix} MgCO_3 \\ CaCO_3 \end{matrix}\right\} \text{кальцит;}$$

$$\left.\begin{matrix} CaCO_3 \\ SrCO_3 \\ BaCO_3 \end{matrix}\right\} \text{арагонит,}$$

т. е. карбонат кальция кристаллизуется как в решетке кальцита, так и арагонита.

Арагонит образуется в случае кристаллизации углекислого кальция из горячих растворов выше 40° и тогда, когда кристаллизация идет из растворов, содержащих примесь Sr или Ba, т. е. тех ионов, которые способствуют кристаллизации в формах, стабильных для арагонита.

Более распространенным является выделение карбоната кальция в виде кальцита. Насчитывается до 158 комбинаций граней, в которых кальцит встречается в природе и при искусственном выращивании. Однако из всех возможных граней кальцита существует одна простая форма — основной ромбоэдр. Кристаллизация любого вещества возможна из пересыщенного раствора, причем скорость кристаллизации зависит от скорости образования центров или зародышей кристаллизации и от скорости роста образовавшихся зародышей. Для того чтобы кристалл мог сделаться центром самопроизвольной кристаллизации углекислого кальция, он должен обладать некоторыми размерами, зависящими от поверхностной энергии кристаллов углекислого кальция и степени пересыщения раствора.

Возникновение кристаллов-зародышей происходит в результате столкновения между собой молекул. Возникающие частички большей частью снова распадаются, и только незначительная часть их достигает известного размера, дающего начало новой фазы.

В процессе роста кристалла из пересыщенного раствора происходит диффузия соли через насыщенную пленку к поверхности кристалла. Скорость роста 1 *см*² может быть выражена уравнением диффузии Фика

$$-\frac{dx}{dt} = D\frac{C_0 - C_{нас}}{\delta}$$

где $D$ — коэффициент диффузии;
$C_0$ — концентрация пересыщенного раствора;
$C_{нас}$ — концентрация насыщенной пленки;
$\delta$ — толщина диффузионного слоя.

В процессах кристаллизации углекислого кальция могут оказать влияние на поверхностные явления, происходящие при зародышевом процессе, различные примеси.

М. Я. Чепелевицкий в своих исследованиях 1946—



1947 гг. указывает следующие причины, влияющие на скорость образования фаз:

1) введение лишнего компонента в систему, изменяя растворимость исходной или конечной фазы превращения, может изменить и пересыщение $\frac{C}{C_0}$;

2) ускорение или замедление фазового превращения происходит благодаря примесям, изменяющим произведение концентрации ионов в пересыщенном растворе;

3) «отравление» активных точек поверхности растущего зародыша происходит такими примесями, как многие коллоиды, некоторые органические краски, а также ионы, образующие с одним из ионов растущего кристалла прочную малорастворимую комбинацию.

Saylor [38] приводит случай кристаллизации кальцита. При прибавлении адсорбируемого бикарбоната иона устойчивая форма кальцита может быть подавлена, а при большом избытке иона $HCO_3$ выкристаллизовывается его аллотропическая форма — арагонит.

## 5. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОКАРБОНАТА

Основным в технологии пенокарбоната является подбор состава. При подборе состава пенокарбоната были учтены:

а) время испарения части свободной воды до получения оптимальной влажности;

б) время схватывания пеносиликатной массы;

в) равномерность получаемой структуры пенокарбоната;

г) условия получения максимальной прочности изделий.

При производстве пенокарбоната в заводских условиях применение 100%-ной углекислоты трудно осуществимо, поэтому приходится использовать углекислый газ той концентрации, которая получается в известково-обжигательных печах.

Интенсивность газообразного реагента характеризуется концентрацией и температурой его.

Требования к концентрации $CO_2$ при производстве карбонизированных изделий теоретически устанавливаются так, чтобы концентрация углекислоты была не ниже 30%.

При исследовании установлено, что на прочность пенокарбоната оказывает влияние скорость подачи к поверхности образца 100%-ного углекислого газа, причем наибольшая прочность была получена при скорости подачи $CO_2$ в количестве 5 *л* в 1 мин. Меньшие количества и большие количества подачи $CO_2$ снижают прочность пенокарбоната.

В табл. 4 и на рис. 12 приведены результаты использования углекислого газа разной концентрации. При использовании газа известковообжигательных печей с концентрацией не менее 25% можно получать пенокарбонат с прочностью до 35 *кг/см²* (данные о прочности пенокарбоната в зависимости от температуры карбонизации 25%-ной углекислотой приведены на рис. 13).

Прочность пенокарбоната зависит не столько от концентрации, сколько от температуры, при которой происходит карбонизация.

*Таблица 4*

**Влияние концентрации углекислого газа на прочность пенокарбоната (объемным весом 1 000 *кг/см²*)**

| Состав пенокарбоната | | Водовяжущее отношение $\frac{В}{И+П}$ | Влажность перед карбонизацией в % | Концентрация $CO_2$ в % | $R_{сж}$ в *кг/см²* | Содержание карбонизированной извести в % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| известь | песок | | | | | |
| 1 | 1 | 0,38 | 15—17 | 10—12 | 12 | 20,4 |
| 1 | 1 | 0,38 | 14—17 | 20—22 | 20 | 38 |
| 1 | 1 | 0,38 | 15—16 | 100 | 27,2 | 53,6 |
| 1 | 2 | 0,36 | 15—16 | 10—13 | 13 | 26,3 |
| 1 | 2 | 0,36 | 16—18 | 20—21 | 25 | 53,2 |
| 1 | 2 | 0,36 | 15—16 | 40—42 | 35 | 62,5 |
| 1 | 2 | 0,36 | 15—17 | 100 | 35,5 | 70,8 |
| 1 | 3,5 | 0,3 | 14—17 | 10—11 | 16 | 40 |
| 1 | 3,5 | 0,3 | 15—16 | 20—25 | 35 | 62 |
| 1 | 3,5 | 0,3 | 15—17 | 40—38 | 35 | 76,2 |
| 1 | 3,5 | 0,3 | 16—18 | 100 | 43 | 79,3 |

Примечание. Продолжительность карбонизации меняли в зависимости от концентрации углекислого газа:
для 10—12%-ной концентрации . . . . . . . . . . 22 часа
„ 20—22%-ной „ . . . . . . . . . . 18 часов
„ 100%-ной „ . . . . . . . . . . 10 „

Для изучения влияния тонкости помола песка иа прочность пенокарбоната были изготовлены образцы с



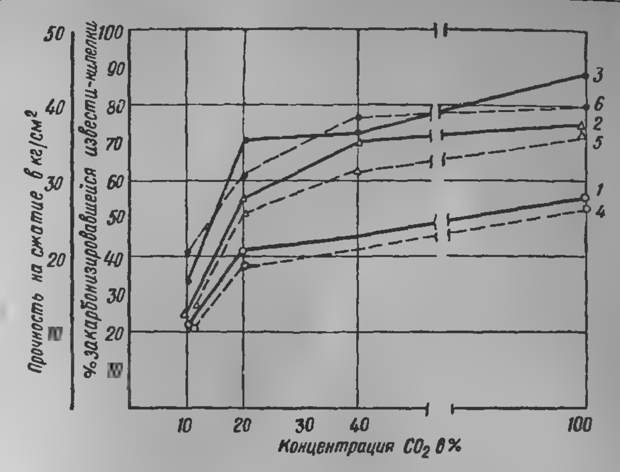



Рис. 12. Влияние концентрации $CO_2$ на предел прочности при сжатии пенокарбоната

*1* — прочность пенокарбоната состава 1 : 1 (известь : песок); *2* — то же, состава 1 : 2; *3* — то же, состава 1 : 3,5; *4* — закарбонизировавшаяся известь-кипелка состава 1 : 1; *5* — то же, состава 1 : 2; *6* — то же, соствва 1 : 3,5

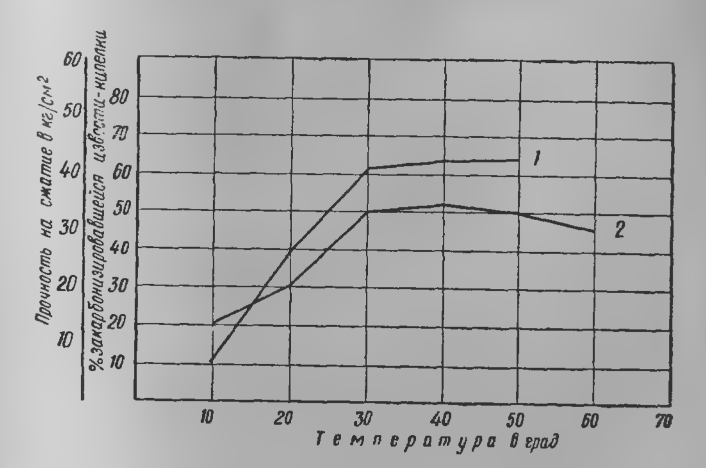



Рис. 13. Влияние температуры газа на процесс карбонизации при концентрации $CO_2$ 25% и составе пенокарбоната 1 : 3,5 (известь : песок)

*1* — закарбонизировавшаяся известь; *2* — предел прочности при сжатии пенокарбоната в *кг/см²*

соотношением извести и песка 1 : 3,5 (18 и 63%), известь негашеная молотая имела остаток 2—2,5% на сите с 900 *отв/см²*.

Газ подавали из баллона в течение 8 час. со скоростью 5 *л/мин*. Для состава на немолотом песке был проведен одновременно опыт с обработкой образцов 30%-ным углекислым газом в течение 10 час. с такой же скоростью (табл. 5).

*Таблица 5*

**Предел прочности при сжатии пенокарбоната (объемным весом 1 000 $кг/см^3$) в зависимости от тонкости помола песка**

| Водовяжущий фактор $\frac{В}{И+П}$ | Влажность до карбонизации в % | $R_{сж}$ в $кг/см^2$ | Примечание |
|---|---|---|---|
| Состав (в %) 18 : 63 (известь : песок) | | | |
| 0,31 | 13—15 | 27<br>29,3<br>28,5<br>28 | Песок немолотый |
| 0,43 | 12—14 | 30<br>29,5<br>31,2<br>29,8 | Песок молотый, остаток на сите с 900 *отв/см²* 0,5% |
| 0,38 | 15—18 | 29,5<br>31<br>31,4 | Песок молотый, остаток на сите с 900 *отв/см²* 1,2% |
| Состав (в %) 18 : 53,5 : 9,5 (известь : песок : трепел) | | | |
| 0,41 | 14—15 | 37,4<br>36,6<br>38<br>37 | Песок немолотый |

Применение песка тонкого помола не дает повышения прочности пенокарбоната по сравнению с прочностью пенокарбоната с немолотым песком.



При замене части немолотого песка трепелом (в количестве 15% от веса песка) увеличивается предел прочности при сжатии на 18—20%. Использование в производстве пенокарбоната трепела позволяет получить изделия с коэффициентом размягчения ~ 0,85, выдерживающие 25-кратное переменное замораживание и оттаивание.

Для подбора состава пенокарбоната с трепелом были приготовлены образцы размером 10×10×10 *см* из пеносиликатной массы состава: 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3,5; 1 : 4 и 1 : 6 (известь : песок), причем часть песка в количестве 30% от извести была заменена трепелом.

Тонкость помола извести-кипелки характеризовалась 3% остатка на сите с 900 *отв/см²*. Песок применяли люберецкого месторождения, немолотый.

Данные о влиянии состава на предел прочности при сжатии пенокарбоната приведены в табл. 6 и на рис. 14.

*Таблица 6*

**Влияние состава пенокарбоната на предел его прочности при сжатии (объемным весом 1 000 $кг/м^3$)**

| Состав в %: известь | Состав в %: песок | Состав в %: трепел | Водовяжущий фактор $\frac{В}{И+П}$ | Влажность в % | $R_{сж}$ в $кг/см^2$ | Содержание карбонизированной извести в % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 35 | 25 | 10 | 0,38 | 16 | 26<br>24<br>26,5<br>25 | 65 |
| 25 | 42 | 7 | 0,36 | 15 | 33,5<br>32,4<br>34<br>32,5 | 72 |
| 18 | 53 | 9 | 0,3 | 17 | 38,5<br>37,6<br>36,8<br>39 | 70 |
| 11 | 56 | 10 | 0,3 | 15 | 17<br>15<br>17,2<br>16,4 | 85 |

Увеличение количества песка увеличивает прочность пенокарбоната до определенного предела (табл. 6), после чего наблюдается понижение прочности.

Понижение прочности при больших количествах извести можно объяснить тем, что, несмотря на большой

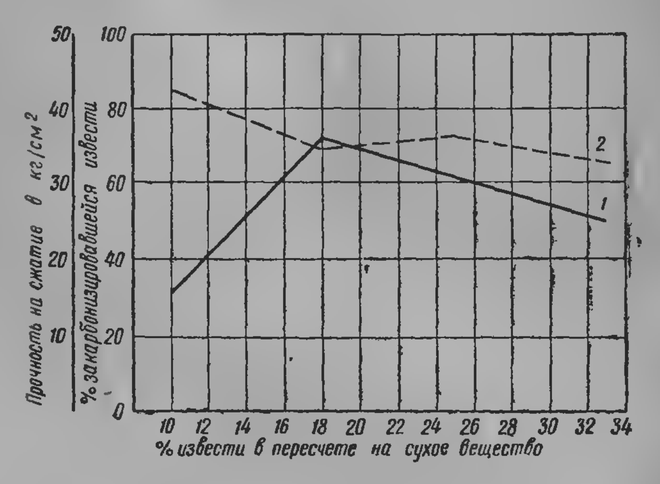



Рис. 14. Влияние состава на предел прочности при сжатии пенокарбоната

*1* — предел прочности пенокарбоната при сжатии; *2* — закарбонизировавшаяся известь-кипелка

процент связанной $CO_2$, происходит сильный разогрев массы с образованием макротрещин, которые и являются причиной понижения прочности.

При соблюдении оптимальных условий состава пеносиликатной массы и карбонизации можно получить пенокарбонат с объемным весом 800—1 000 *кг/м³*, пределом прочности при сжатии 25—35 *кг/см²*, коэффициентом теплопроводности 0,16—0,22 *ккал/м час град*, коэффициентом размягчения 0,80—0,85, морозостойкостью 25.

Пенокарбонатные изделия готовят из следующих основных материалов: 1) молотой негашеной извести; 2) песка; 3) пенообразователя; 4) углекислого газа.

Содержание $CaO + MgO$ в молотой негашеной извести должно быть не менее 70%. Тонкость помола негашеной извести принимают такой, чтобы при полном прохождении через сито № 021 (900 *отв/см²*) остаток на сите № 0085 (4 900 *отв/см²*) составлял не более 15%. Песок применяют кварцевый, просеянный через сито с отверстиями 2—8 *мм*, с добавкой трепела в количестве 10% (от веса песка) или приготовленного дроблением доменного шлака (с остатком на сите № 021 не более 5%). В качестве пенообразователя рекомендуется пенообразователь ГК.



Для регулирования скорости гашения молотой извести применяется жидкое стекло удельного веса 1,36 в количестве 2% от веса извести.

Основным оборудованием для производства пенокарбоната служат: известково-обжигательная печь, дробилка, мельница, пенобетономешалка и камера карбонизации.

Известково-обжигательная печь обеспечивает производство комовой негашеной извести и углекислого газа (из 1 *т* известняка выделяется при обжиге 440 *кг,* а от сжигания угля — до 60 *кг* углекислого газа).

Технология изготовления пенокарбоната (рис. 15) состоит из: 1) приготовления пены; 2) приготовления известково-песчаного раствора; 3) приготовления пеносиликатной массы и заливки ее в формы; 4) карбонизации.

Первые три операции производят в трехбарабанной пенобетономешалке периодического действия емкостью 500 *л* (треста «Строитель»), четвертую операцию производят в специальной камере — карбонизаторе.

Пену приготовляют из пенообразователя и воды при перемешивании их в течение 5 мин. в пеновзбивательном барабане (пеновзбивателе) пенобетономешалки со скоростью 200—250 об/мин.

Объем заливаемой в пеновзбиватель воды — 10 *л*, объем пенообразователя ГК — 0,5 *л*.

Известково-песчаный раствор приготовляют в барабане пенобетономешалки, вращающемся со скоростью 40—50 об/мин. Для этой цели в растворный барабан вливают необходимое по водовяжущему отношению количество воды и жидкое стекло; затем всыпают известь, песок и трепел в соотношении 1 : 3 : 0,31. Время перемешивания раствора — 3 мин.

Из растворного барабана раствор вливают в смесительный барабан, вращающийся со скоростью 60—90 об/мин, куда затем подают готовую пену из пеновзбивателя. Перемешивание пеносиликатной массы продолжается 1—2 мин.

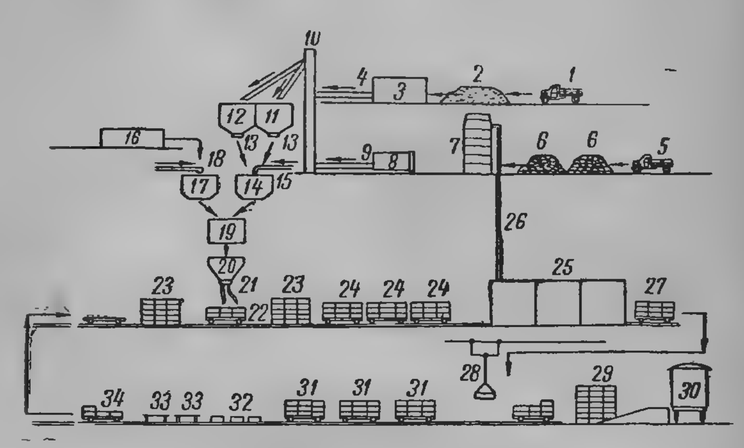



Рис. 15. Технологическая схема производства карбонизированных пеносиликатных изделий

*1* — автомашина; *2* — штабели кварцевого песка; *3* — сушильная печь; *4* — шнек для подачи песка; *5* — автомашина; *6* — склад известняка; *7* — печь для обжига извести; *8* — шаровая мельница; *9* — шнек для подачи извести; *10* — нория для песка и кипелки; *11* — бункер для песка; *12* — бункер для кипелки; *13* — дозаторы для песка и кипелки; *14* — растворный барабан; *15* — линия для подачи воды; *16* — бак для хранения пенообразователя; *17* — пеновзбиватель; *18* — линия для подачи воды; *19* — смесительный барабан; *20* — разливочный бункер; *21* — дроссельные краны; *22* — формы для заливки пеносиликатной массы; *23* — штабели форм; *24* — залитые формы (выдержка); *25* — карбонизатор трехсекционный; *26* — газопровод для подачи $CO_2$ из печи в карбонизатор; *27* — вагонетка с готовой продукцией; *28* — тельфер для распалубки и складирования изделий

Готовую пеносиликатную массу выливают из смесителя в бункер, расположенный под пенобетономешалкой. Емкость бункера обычно равна двум-трем замесам. Из бункера пеносиликатную массу по резиновому гибкому шлангу подают для заливки в разъемные формы, устанавливаемые на вагонетках. Через 24 часа боковые стенки формы удаляют и затвердевшую массу направляют по узкоколейным путям в карбонизаторы.

Процесс газовой обработки при концентрации углекислого газа от 30 до 25% продолжается от 16 до 20 час.



Для этой цели отходящие газы, нагнетаемые вентилятором в камеру карбонизации, подвергают предварительной очистке от взвешенных механических примесей и охлаждению. Операции эти производят в циклоне, скруббере и калорифере, установленных на основном газовом трубопроводе. Охлажденную смесь нагнетают в камеры. В карбонизационных камерах в период пропуска газовоздушной смеси создается небольшое газовое давление, равное 40—60 *мм* вод. ст., почему необходима полная герметизация дверей.

По окончании процесса карбонизации, что устанавливают анализом содержания $CO_2$ в газо-воздушной смеси, нагнетание печного отходящего газа прекращают.

После этого в камеры подают подогретый воздух для подсушки пенокарбоната и продувки камер от углекислого газа, не вошедшего в реакцию с известью. По окончании продувки камеры открывают и изделия транспортируют на склад готовой продукции.

Стоимость 1 $м^3$ кладки из пенокарбонатных блоков дешевле кладки из трехпустотных шлакобетонных блоков, а стоимость 1 $м^2$ стены из пенокарбонатных блоков с облицовкой намного дешевле 1 $м^2$ стены из трехпустотных шлакобетонных блоков.

## 6. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОКАРБОНАТА[1]

Теплопроводность. Испытания теплопроводности пенокарбоната проводили параллельно на двух приборах: приборе К. Ф. Фокина и приборе С. Д. Рахмановского (табл. 7).

Паропроницаемость. Испытания паропроницаемости образцов пенокарбоната проводили в приборе К. Ф. Фокина. Образцы имели форму цилиндров диаметром 100 *мм* и высоту 31 и 32 *мм* (табл. 8).

Воздухопроницаемость. Испытания воздухопроницаемости пенокарбоната проводили на образцах в виде квадратных плит размером 170×170 *мм*, толщи-

[1] Приводимые данные получены лабораторией теплофизики ЦНИПС.

*Таблица 7*

**Теплопроводность пенокарбоната**

| № образца | Объемный вес в $кг/м^3$ | Средняя температура в град. | Коэффициент теплопроводности в *ккал/м час град* | Прибор для испытания |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 000 | 47<br>39 | 0,24<br>0,22 | Фокина<br>Рахмановского |
| 2 | 1 025 | 38<br>38 | 0,28<br>0,26 | Фокина<br>Рахмановского |

Примечание. Для установления величин коэффициентов теплопроводности испытания проводили на образцах, имевших воздушносухое состояние.

*Таблица 8*

**Паропроницаемость пенокарбоната**

| № образца | Объемный вес в $кг/м^3$ | Температура в град. | Упругость водяного пара в *мм* рт. ст. | | Коэффициент паропроницаемости $\mu$ в *г/м час мм* |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | средняя | разность упругостей | |
| 1 | 975 | 14,5 | 9 | 6,5 | $2{,}01\cdot10^{-2}$ |
| 3 | 1 000 | 14,5 | 9 | 6,5 | $1{,}81\cdot10^{-2}$ |

ной 50 и 54 *мм*. Образцы на воздухонепроницаемой мастике заделывали в специальные обоймы, в которые из газометра подавали воздух. Количество воздуха, прошедшего через образец, измеряли по объему воды, вытекавшей из газометра, а разность давления воздуха (в *мм* вод. ст.) замеряли микроманометром (табл. 9).

Капиллярная диффузия. Определение капиллярной диффузии пенокарбоната проводили на образцах в виде призм сечением 71×71 *мм* и высотой 200 *мм*. Боковую поверхность призм обмазывали паронепроницаемой замазкой; нижняя поверхность соприкасалась с водой, верхняя поверхность оставалась открытой. По достижении стационарного состояния перемещения влаги в образце определяли расход влаги по се-



*Таблица 9*

**Воздухопроницаемость пенокарбоната с объемным весом 1 000 $кг/м^3$**

| № образцов | Толщина образца в *мм* | Расход воздуха через образец $W$ в *кг/м² час* при разности давлений воздуха $\Delta p$ в *мм* вод. ст. | | | Коэффициент воздухопроницаемости $i$ в *кг/м час мм* вод. ст. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta p/J$ | $\Delta p/J$ | $\Delta p/J$ | |
| 3 | 50 | $\frac{\Delta p}{W}=\frac{1{,}0}{0{,}05}$ | $\frac{\Delta p}{W}=\frac{2{,}3}{0{,}107}$ | $\frac{\Delta p}{W}=\frac{3{,}8}{0{,}19}$ | $2{,}50\cdot10^{-3}$ |
| 4 | 54 | $\frac{\Delta p}{W}=\frac{0{,}9}{0{,}103}$ | $\frac{\Delta p}{W}=\frac{2{,}0}{0{,}214}$ | $\frac{\Delta p}{W}=\frac{3{,}9}{0{,}409}$ | $6{,}18\cdot10^{-3}$ |

Примечание. Большое различие в коэффициентах воздухопроницаемости двух образцов пенокарбоната объясняется большим влиянием на воздухопроницаемость волосных трещин в пенокарбонате. Средняя величина коэффициента воздухопроницаемости пенокарбоната равна 4,34 *кг/м час мм* вод. ст.

чению образца в единицу времени, после чего образцы по высоте распиливали на 10 частей и определяли влажность пенокарбоната в каждой части (слое).

Результаты определения коэффициентов капиллярной диффузии пенокарбоната приведены в табл. 10.

*Таблица 10*

**Капиллярная диффузия пенокарбоната**

| № образца | Объемный вес в $кг/м^3$ | Средняя влажность образцов в % | Расход водяного пара при испарении в $кг/м^2$ в сутки | Коэффициент капиллярной диффузии $K$ в *м² сутки* |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 1 020 | 25,8 | 0,521 | 0,000419 |
| 4 | 1 005 | 27,5 | 0,527 | 0,000531 |

Коэффициент капиллярной диффузии вычислялся по формуле

$$K = \frac{200\ g}{3\gamma_0 \sqrt{\omega}\ \frac{\partial\omega}{\partial x}},$$

где $g$ — расход водяного пара при испарении в $кг/м^2$ *сутки*;
$\gamma_0$ — объемный вес в $кг/м^3$;
$\omega$ — средняя влажность слоя в %;
$\partial\omega$ — разность влажности между слоями;
$\partial x$ — толщина слоя в *м*.

## ЛИТЕРАТУРА

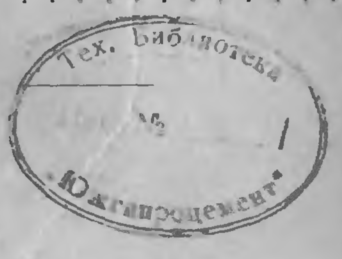
1. Байков А. А., Сборник трудов, т. IV, изд. Академии наук СССР, Л.—М. 1950.
2. Петин Н. Н. и Хигерович М. И., ЖПХ № 2, 1937.
3. Менделеев Д. И., Основы химии, 8-е изд., 1906, стр. 241 и др.
4. Fuks. „Tonindustrie Zeitung“ № 23, 1940.
5. Kosman B. „Zeitschrift fur Elektrochemie“ № 9/10, 1920, стр. 173.
6. Завьялов И. Н., Физико-химическая структура цементных и известковых растворов, изд. НКХ РСФСР, 1945.
7. Plateau, Poggend Annalen“, 141, 1870, стр. 44.
8. Талмуд Д. Л., Бреслер С. Е., Поверхностные явления, изд. Академии наук СССР, 1934.
9. Ребиндер П. А., Молекулярные силы и их электрическая природа, под ред. Ильина, гл. 4, 1929.
10. Bartsch, „Kolloidchemische Beihefte“ № 20, 1, 1924.
11. Gibbs I. W,. „Thermodinamische Beihefte“ № 20,1, 1892.
12. Langmuir I., J. „American Chemical Society“, № 38, 1917, стр. 1848.
13. Harkins W. D., J. „American Chemical Society“ № 38, 1917, стр. 354.
14. Adam N. K. „The Phisics and Chemistry of surfaces“, Oxford. 1938.
15. Hardy W., „Proces Roy. Society“ № 86, 1912, стр. 634.
16. Traube I, Chemische Gesellschaft“ № 17, 1884, стр. 2294.
17. Шишковский Б. В. “Ztschrift fur phys. Chemie“ № 64, 1908, стр. 345.
18. Ребиндер П. А., Трапезников А. А., Физическая химия № 12, 1938, стр. 573.
19. Ребиндер П. А., Сборник работ „Физико-химия моющего действия“, Пищепромиздат, 1935.
20. Einstein A. „Annalen d. physic“ № 4, 1911, стр. 513.
21. Adam N K. The physics and Chemistry of surfaces, Oxford, 1940.
22. Harkins W. D. J. „Amer. Chemische Society“. № 42, 1920, стр. 700.
23. Ребиндер П. А. Известия Академии наук СССР. ОМЕН, серия химическая, № 5, 1936, стр. 639.



24. Розенфельд Л. М. и Савицкая Е. М. Исследование структурно-механических свойств пен, „Коллоидный журнал“, т. XIII, вып. 6, 1951, стр. 454.
25. Володорович М. П., „Труды Полиграфического института“, вып. 5, 1937.
26. Розенфельд Л. М. Физико-химия стойких пен, применяемых в пожаротушении, изд. НКХ РСФСР, 1941.
27. Розенфельд Л. М., Исследования по ячеистым бетонам, сборник экспериментальных работ. Гос. изд. литературы по строительству и архитектуре, 1953, стр. 24.
28. Ребиндер П. А., Физико-химические основы производства пенобетонов, „Известия Академии наук СССР“, 1954.
29. Ребиндер П. А., Сегалова Е. Е., Новые проблемы коллоидной химии минеральных вяжущих материалов, журн. „Природа“, XII, изд. Академии наук СССР, 1937.
30. Ребиндер П. А. Лекции по коллоидной химии, конспект лекций составлен доц. К. А. Поспеловой, изд. МГУ, 1950.
31. Кудряшев И. Т., Автоклавные ячеистые бетоны и их применение в строительстве, Стройиздат, 1940.
32. Придание грунтам водонепроницаемости и механической прочности, сборник под ред. П. А. Ребиндера и А. В. Николаева, изд. Академии наук СССР, 1942.
33. Langmuir I., J. „American Chemical Society“. № 40, 1918, стр. 1361.
34. Белянкин Д. С. и др., Физико-химические системы силикатной технологии, Промстройиздат, 1940.
35. Rion et Lartie, „Zeitschr. anorg. Chemie“, 1928, стр. 186.
36. Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ, Госхимиздат, 1951.
37. Гольдшмидт, „Geochemische Verteilungsgesetz der Elemente“ I—VIII, Oslo, 1923—1928.
38. Saylor I., „Colloide Symp.“ № 5, 1927, стр. 51.

## СОДЕРЖАНИЕ







ЦНИПС. Научное сообщение. Выпуск 23.

Л. М. Розенфельд

ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕНОКАРБОНАТА

* * *

*Государственное издательство литературы по строительству и архитектуре Москва, Третьяковский проезд, д. 1*

* * *

Редактор издательства *Н. О. Егорова*
Технический редактор *В. С. Волков*

Сдано в набор 22/VI 1955 г. Подписано к печати 3 IX 1955 г.
Т-05757. Бумага $84 \times 108^1/_{32}$ = 0,8 бум. л. — 2,6 печ. л. (2,6 уч.-изд. л.)
Тираж 2000 экз. Изд. №XX-822. Зак. № 1037. Цена 1 р. 80 к.

Типография № 1 Государственного издательства литературы по строительству и архитектуре, г. Владимир


Оцифровано: 17.08.2005
Рузинский С.И.
ruzinski@aport.ru
www.ibeton.ru

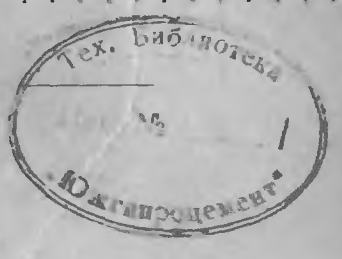
ОПЕЧАТКИ

| Страница | Строка | Напечатано | Должно быть | По вине |
|---|---|---|---|---|
| 51 | 12 сверху | 1954 | 1937 | Издательства |
| 51 | 15 сверху | 1937 | 1954 | |

Зак. 1037

## СОДЕРЖАНИЕ







ЦНИПС. Научное сообщение. Выпуск 23.

Л. М. Розенфельд

ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕНОКАРБОНАТА

* * *

*Государственное издательство литературы по строительству и архитектуре Москва, Третьяковский проезд, д. 1*

* * *

Редактор издательства *Н. О. Егорова*
Технический редактор *В. С. Волков*

Сдано в набор 22/VI 1955 г. Подписано к печати 3 IX 1955 г.
Т-05757. Бумага $84 \times 108^{1}/_{32}$ = 0,8 бум. л. — 2,6 печ. л. (2,6 уч.-изд. л.)
Тираж 2000 экз. Изд. № XX-822. Зак. № 1037. Цена 1 р. 80 к.

Типография № 1 Государственного издательства литературы по строительству и архитектуре, г. Владимир




### ОПЕЧАТКИ

| Страница | Строка | Напечатано | Должно быть | По вине |
|---|---|---|---|---|
| 51 | 12 сверху | 1954 | 1937 | Издательства |
| 51 | 15 сверху | 1937 | 1954 | |

Зак. 1037